

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有權機關  
國際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 8 日 (08.04.2004)

## PCT

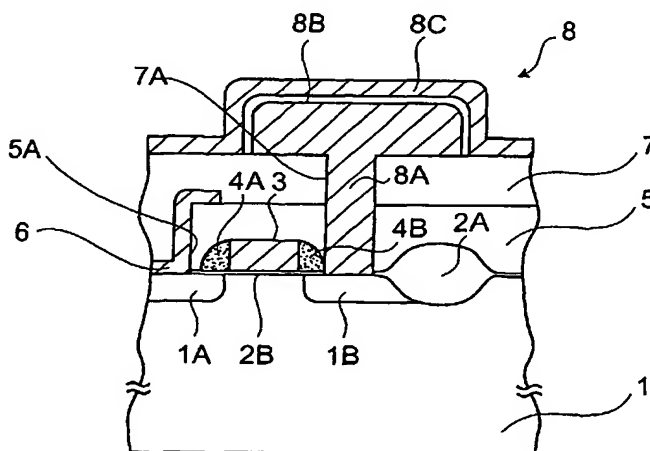
(10) 国際公開番号  
**WO 2004/030070 A1**

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 国際特許分類<sup>7</sup>:<br/>C08G 79/08, C09D 185/04, H01L 21/312,<br/>H01L 21/768</p>   | <p>特願2003-317572 2003 年9 月9 日 (09.09.2003) JP<br/>特願2003-317573 2003 年9 月9 日 (09.09.2003) JP</p>  |
| <p>(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012357</p>   | <p>(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都 新宿区 西新宿 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都 千代田区 霞が関一丁目3-1 Tokyo (JP).</p>   |
| <p>(22) 国際出願日: 2003 年9 月26 日 (26.09.2003)</p>   |   |
| <p>(25) 国際出願の言語: 日本語</p>  |   |
| <p>(26) 国際公開の言語: 日本語</p>  | <p>(72) 発明者; および<br/>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松谷 寛 (MAT-SUTANI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒317-8555 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP). 鍛冶 誠 (KAJI, Makoto) [JP/JP]; 〒317-8555 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP). 阿部 浩一 (ABE, Kouichi) [JP/JP]; 〒317-8555 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 総合研究所内</p> |
| <p>(30) 優先権データ:<br/>特願2002-282004 2002 年9 月26 日 (26.09.2002) JP<br/>特願2002-282005 2002 年9 月26 日 (26.09.2002) JP<br/>特願2002-281989 2002 年9 月26 日 (26.09.2002) JP<br/>特願2002-282043 2002 年9 月26 日 (26.09.2002) JP<br/>特願2003-317566 2003 年9 月9 日 (09.09.2003) JP<br/>特願2003-317568 2003 年9 月9 日 (09.09.2003) JP</p> |   |

〔統葉有〕

**(54) Title:** BORAZINE BASED RESIN AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, BORAZINE BASED RESIN COMPOSITION, INSULATING COATING AND METHOD FOR FORMATION THEREOF, AND ELECTRONIC PARTS HAVING THE INSULATING COATING

(54) 発明の名称: ポラジン系樹脂及びその製造方法、ポラジン系樹脂組成物、絶縁被膜及びその形成方法、絶縁被膜を備えた電子部品



**(S7) Abstract:** An interlayer electrically insulating coating (5 or 7) which comprises, for example, a polymer based on a borazine having an organosilicon group, and exhibits a specific dielectric constant of 2.6 or less, a Young' modulus of 5 GPa or more and a leak current of  $1 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> or less; a method for producing the above insulating coating which comprises applying a borazine based resin composition controlled to have a content of solids of 0.5 mass % or more and a content of metal impurities of 30 ppm or less on a substrate, followed by drying; and a composite electrically insulating coating film which comprises a first insulating coating containing a siloxane resin and, attached thereon, a second insulating coating containing a resin based on a borazine having an organosilicon group. The above interlayer electrically insulating coating has a high mechanical strength and exhibits excellent electrical characteristics, and the above composite electrically insulating coating further exhibits improved adhesiveness with an upper layer.

〔統葉有〕

**WO 2004/030070 A1**



Ibaraki (JP). 内丸 祐子 (UCHIMARU, Yuko) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県 つくば市 東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都 中央区 銀座一丁目10番6号 銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

機械強度及び電気特性が高い絶縁被膜等を提供する。

層間絶縁膜 (5, 7) は、例えば有機ケイ素ボラジン系ポリマーを含んでおり、固形分濃度が0.5質量%以上、金属不純物含有量が30ppm以下とされたボラジン系樹脂組成物を塗布し乾燥させて得られる。該層間絶縁膜は、比誘電率が2.6以下、ヤング率が5GPa以上、且つ、リーク電流が $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下のものである。

また、シロキサン樹脂を含む絶縁被膜の上に、有機ケイ素ボラジン系樹脂を含む絶縁被膜を被着することにより、上層膜との接着性を向上できる複合絶縁被膜を提供する。

ボラジン系樹脂及びその製造方法、ボラジン系樹脂組成物、絶縁被膜及びその形成方法、絶縁被膜を備えた電子部品

技術分野

【0001】 本発明は、ボラジン系樹脂及びその製造方法、ボラジン系樹脂組成物、絶縁被膜及びその形成方法に関する。

背景技術

【0002】 昨今の通信機器の小型化、高出力化、及び信号の高速化に伴い、CMPによる膜平坦化の実現とも相俟って、電子部品の絶縁被膜（IMD：メタル層間絶縁膜、ILD：メタル下層間絶縁膜、PMD：前メタル絶縁膜等）には、耐熱性、機械特性、吸湿性、接着性、成形性、高エッチ選択比、等の他、特に低比誘電率が求められている。

【0003】 特に、LSI等の半導体素子といった電子部品（デバイス）の高集積化による配線の微細化に伴い、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となっており、電子部品の絶縁材料に対して、耐熱性、機械特性等の他、更なる低比誘電率と熱処理工程の短縮が求められている。

【0004】 これは一般に、配線の信号の伝搬速度（ $v$ ）と、配線材料が接する絶縁材料の比誘電率（ $\epsilon$ ）とは、 $v = k / \sqrt{\epsilon}$ （ $k$ は定数）で表される関係を有しており、信号の伝搬速度を高速化して配線遅延を低減するためには、使用する周波数領域を高くし、或いは、絶縁材料の比誘電率を極力低くする必要があるからである。

【0005】 このような絶縁被膜材料として量産ベースで現在実用化されている低誘電率材料としては、比誘電率が3.5程度のSiOF膜（CVD法）が挙げられ、その他に、比誘電率が2.6～3.0の有機SOG（Spin On Glass）、有機ポリマー等の検討が進行中である。また、比誘電率が2.6未満と更に小さい絶縁被膜材料として、膜中に空隙を有するポーラス材が提案され

ており、LSIの層間絶縁被膜に適用するための検討が盛んに行われている。

【0006】 また、他の低誘電率材料としては、ベンゼンの炭素原子が窒素原子及びホウ素原子で置換された分子構造を有するボラジンは、ベンゼンに比して誘電率の計算値が低いことが知られている。また、ボラジン含有ケイ素ポリマー薄膜が高い耐熱性を有することが知られている。

#### 発明の開示

【0007】 しかし、上記従来のポーラス化によって低誘電率化が達成される絶縁被膜は、低誘電率化が助長されるにつれて膜強度の低下を伴う傾向にあり、例えばCMP (Chemical Mechanical Polishing) 等により膜の平坦化を行う際に、膜の剥がれといった不都合が生じ易くなってしまい、プロセス適応性や、かかる絶縁被膜を用いたデバイスの信頼性が低下してしまうといった大きな問題があった。

【0008】 また、上記ボラジン含有ケイ素ポリマー薄膜は、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物とヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で混合した溶液をそのまま塗布することにより製造されるため、薄膜中に白金触媒が不可避免的に不純物として残留してしまう。例えば、層間絶縁膜中に金属性不純物が存在すると、リーク電流が発生し、絶縁膜としての性能が低下又は劣化する要因となり得る。よって、上記ボラジン含有ケイ素ポリマー薄膜を層間絶縁膜に用いると、白金触媒が金属性不純物となってリーク電流が発生することが容易に想像される。

【0009】 また、LSIの層間絶縁被膜に適用する材料には、低誘電率の他に優れた耐熱性及び高接着性が要求される。極微細化した次世代LSIの多層配線工程においては、グローバル平坦化のため、CMPが必須であり、かかるCMPにおける耐研磨性を高めるため接着性は特に重要なファクターとなる。

【0010】 これに対し、比誘電率3.0以下の低誘電率材料として有力と考えられている先述した有機SOG、有機ポリマー及びポーラス材等は、従来のC



VDで形成した $\text{SiO}_2$ 膜や $\text{SiOF}$ 膜に比して誘電率が低いものの、配線形成におけるトレンチ（溝）加工に必要なハードマスクといった上層膜に対する接着性が十分ではない傾向にある。このため、CMP工程において、これらの低誘電率材料で構成される絶縁被膜と上層膜との間で剥離が生じ易いことが問題となっており、低誘電率材料の接着性の改善が強く望まれている。

【0011】 そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、機械強度及び電気特性を十分に高めることができる絶縁被膜、及び、配線遅延を有効に防止できると共に機械強度に優れ且つ信頼性を向上できる電子部品を提供することを目的とする。

【0012】 また、金属性不純物が少なくリーク電流の発生を十分に抑制できる絶縁被膜及びその製造方法、その絶縁被膜を有効に形成できるボラジン系樹脂組成物、そのボラジン系樹脂組成物の主成分であるボラジン系樹脂及びその製造方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、リーク電流の発生を十分に抑制して特性の低下及び劣化を十分に防止できる電子部品を提供することを目的とする。

【0013】 上記課題を解決するために、本発明による絶縁被膜（以下「絶縁皮膜A」と記す。）は、分子構造中にボラジン骨格を有する化合物（以下「ボラジン化合物」と記す。）を含有して成り、比誘電率が2.6以下であり、ヤング率が5 GPa以上であり、且つ、リーク電流が $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下であることを特徴とする。

【0014】 このように構成された絶縁被膜Aは、その比誘電率が2.6以下とされており、従来の有機ポリマーに施されていたような低比誘電率化のためのポーラス化が不要である。よって、ポーラス化に起因する膜強度の低下が防止される。また、絶縁被膜Aは、ヤング率が5 GPa以上であるため、膜の機械特性に優れ、かかる絶縁被膜を層間絶縁膜として用いたときに平坦化プロセスに好適に適合する。さらに、リーク電流が $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下であるため、かかる

絶縁被膜Aを例えば層間絶縁膜として用いたときに素子等のデバイス特性の悪化を生じるおそれがない。

【0015】 また、本発明の絶縁被膜Aは、金属不純物含有量が30ppm以下のボラジン系樹脂組成物から形成されて成るものであると好ましい。原料となるボラジン系樹脂組成物中の金属不純物含有量が30ppmを超えると、本発明の絶縁被膜を例えば極微細構造を成す多層配線の層間絶縁膜として用いたときに要求される低比誘電率を達成できないことがあり、或いはリーク電流の発生が顕著となってしまうおそれがある。

【0016】 また、本発明による電子部品（以下「電子部品A」と記す。）は、本発明の絶縁被膜を用いて有効に構成される半導体装置や液晶装置といった電子デバイスを構成するものであって、すなわち、導電層が設けられた基体と、この基体上に設けられており且つ本発明による絶縁被膜から成る層間絶縁膜とを備えるものである。

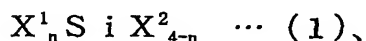
【0017】 本発明による複合絶縁被膜（以下、単に「複合絶縁皮膜」と記す。）は、シロキサン樹脂（ポリシロキサン）を含有して成る第1の絶縁被膜と、第1の絶縁被膜上に形成されており且つ分子構造中にボラジン骨格を有する化合物（ボラジン化合物）を含有して成る第2の絶縁被膜とを備えるものである。

【0018】 このような構成を有する複合絶縁被膜においては、第1の絶縁被膜がシロキサン樹脂を含むので、その原料液から樹脂形成を行う際に被膜中に空孔を導入し易く、ポーラス化による低誘電率化が可能である。また、その上に形成される第2の絶縁被膜が分子構造中にボラジン骨格を含むので当該被膜の低誘電率化ひいては複合絶縁被膜全体の更なる低誘電率化が達成される。また、第2の絶縁被膜の誘電率を第1の絶縁被膜に比して小さくすることができるので、第1の絶縁被膜のポーラス化を過度に促進させなくともよい。よって、第1の絶縁被膜ひいては複合絶縁被膜全体の機械強度を高めることができる。

【0019】 さらに、ボラジン化合物等で構成される第2の絶縁被膜は、他層

への被着能、換言すれば他層との接着能に極めて優れたものである。本発明の複合絶縁被膜では、かかる高接着特性を発現する第2の絶縁被膜が第1の絶縁被膜の上に設けられているので、複合絶縁被膜上にハードマスク等の上層膜が形成される場合、その上層膜は第2の絶縁被膜に被着され、両者の固着が強固なものとなる。また、同様にして第1の絶縁被膜と第2の絶縁被膜との固着も強化される。したがって、複合絶縁被膜の内部及び複合絶縁被膜と上層膜との接着性が高められ、CMP等において層剥離が生じることが防止される。

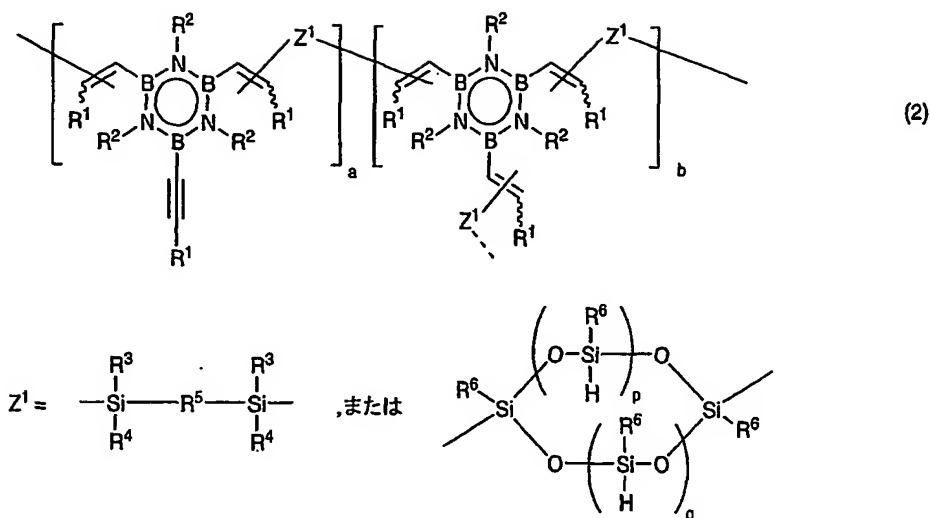
【0020】 具体的には、第1の絶縁被膜が、下記式(1)；



で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂を含むシロキサン樹脂組成物から成るものと好ましい。式中、 $X^1$ は、H原子若しくはF原子、又はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子若しくはTi原子を含む基、又は炭素数1～20の有機基を示し、 $X^2$ は加水分解性基を示し、 $n$ は0～2の整数を示し、 $n$ が2のとき、各 $X^1$ は同一でも異なってもよく、 $n$ が0～2のとき、各 $X^2$ は同一でも異なってもよい。

【0021】 こうすれば、第1の絶縁被膜の原材料として、式(1)で表される化合物を溶媒(溶剤)に溶解させて成る液とし易く、これを塗布した後、加熱により加水分解縮合を生ぜしめてシロキサン樹脂を生成すると共に硬化することで第1の絶縁被膜を簡易に形成できる。また、原材料中に、多孔質化材、或いは上記熱硬化のための温度よりも低温で揮発する成分を含めると、第1の絶縁被膜中に微細空孔を形成し易くなる。さらに、式(1)で表される化合物の脱水縮合反応を助長する成分を含めると、Si-OH結合を減少させてシロキサン結合の密度を高め得ると共に、かかるシロキサン結合の高密度化と熱硬化によるアニール作用により第1の絶縁被膜の応力緩和を促進できる。

【0022】 ここで、ボラジン化合物が下記式(2)；



で表される繰り返し単位を有するものであると、成膜性及び化学的安定性の観点からより好ましい。

【0023】 上記式中、R<sup>1</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、R<sup>2</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基及び水素原子の中から選ばれる同一又は異なる1価の基を示し、R<sup>5</sup>は置換若しくは未置換の芳香族の2価の基、オキシポリ（ジメチルシロキシ）基、又は酸素原子を示し、R<sup>6</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、aは正の整数を示し、bは0又は正の整数を示し、pは0又は正の整数を示し、qは0又は正の整数を示す。

本発明による電子部品（以下、「電子部品B」と記す。）は、シリコンウェハ等の基体上に本発明による複合絶縁被膜が設けられたものである。さらに、分子構造中にボラジン骨格を含有して成る第2の絶縁被膜上に更に他の上層膜、例えばハードマスク、反射防止（AR）膜、反射膜、レジスト膜等が被着されて成る積層（構造）体も有用である。これらの上層膜のなかでも絶縁被膜上に設けられる金属配線パターンの形成に必要であり且つ強固な被着が要求されるハードマスクとの積層体が特に有用である。

【0024】 本発明のボラジン系樹脂の製造方法（以下「第1のボラジン系樹脂の製造方法」と記す。）は、主鎖又は側鎖にボラジン骨格を有する重合体であるボラジン系樹脂（以下単に「ボラジン系樹脂」と記す。）を製造する方法であって、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とを、固体触媒の存在下に重合させる第1の工程と、前記第1の工程を実施した後に、前記固体触媒を除去する第2の工程と、を備えることを特徴とする。

【0025】 第1のボラジン系樹脂の製造方法では、第1の工程において、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とが重合され、ボラジン含有ケイ素系ポリマーであるボラジン系樹脂が形成されるが、触媒として固体触媒を用いているために、第2の工程において当該触媒が非常に容易に且つ低い残留率で除去される。その結果、金属成分が十分に除去されたボラジン系樹脂が得られる。

【0026】 ここで、固体触媒は、化合物系担体に触媒を担持させた担持触媒であることが好ましい。かかる触媒を用いることにより、触媒粒径を大きくすることが困難な、非化合物系担体に触媒を担持させた担持触媒（例えば、白金炭素触媒）を用いる場合に比べて、反応系から触媒を濾別することが容易になるため、金属性不純物を格段に低減できる。また、炭素系担体に触媒を担持させた触媒（例えば、白金炭素触媒）で懸念される、担体の導電性に基づくリーク電流の発生等のおそれがない。

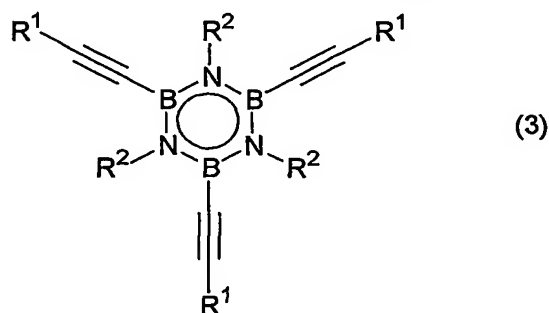
【0027】 本発明によるボラジン系樹脂の製造方法（以下「第2のボラジン系樹脂の製造方法」と記す。）は、また、主鎖又は側鎖にボラジン骨格を有する重合体（ボラジン系樹脂）を製造する方法であって、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とを、重合溶媒中で金属触媒の存在下に重合させる第1の工程と、第1の工程における重合系（重合液）に不溶であり、且つ、金属触媒由来の金属成分を吸着する粒子状のスカーベンジャーを第1の工程を実施した後の重合系（重合液）に添加する第2の工程と、第2の工程を実施した後に、

金属成分を吸着したスカベンジャーを濾別する第3の工程とを備えることを特徴とする。

【0028】 第2のボラジン系樹脂の製造方法では、第1の工程において、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とが重合され、ボラジン系樹脂が形成される。この時点で、重合系（重合液）には、金属触媒に由来する金属成分が残留しているが、第2の工程で添加された粒子状のスカベンジャーによって重合液から分離・除去される。こうして金属成分を吸着したスカベンジャーは、重合液に溶解せずしかも粒子状であるので、第3の工程において容易に濾別される。その結果、金属成分が十分に除去されたボラジン系樹脂が得られる。

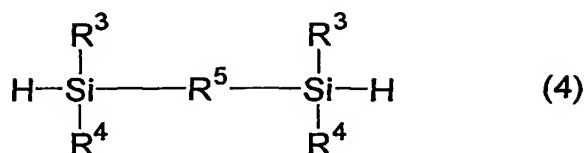
【0029】 また、このようなスカベンジャーを用いることにより、金属触媒として均一系触媒を用いた場合にも触媒を有効に回収できる。よって、反応活性の高い均一系触媒を少量用いて効率的に反応を進め、さらにこれを回収して触媒を再利用することが簡易となり、経済性の向上及び資源の有効利用を促進できる。

【0030】 第1及び第2のボラジン系樹脂の製造方法において、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類としては、下記式(3)；

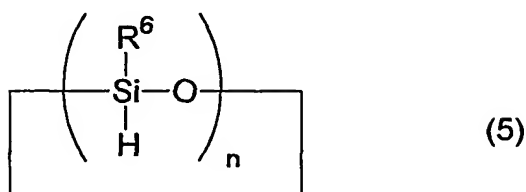


で表されるものであると好ましい。ここで、式中、R<sup>1</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、R<sup>2</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示す。

より具体的には、ヒドロシラン類が、下記式(4)；



又は下記式 (5) ;



で表されるものであると有用である。ここで、式中、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基及び水素原子の中から選ばれる同一又は異なる 1 価の基を示し、 $\text{R}^5$  は置換若しくは未置換の芳香族の 2 価の基、オキシポリ (ジメチルシロキシ) 基、又は酸素原子を示し、 $\text{R}^6$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $n$  は 2 以上の整数を示す。

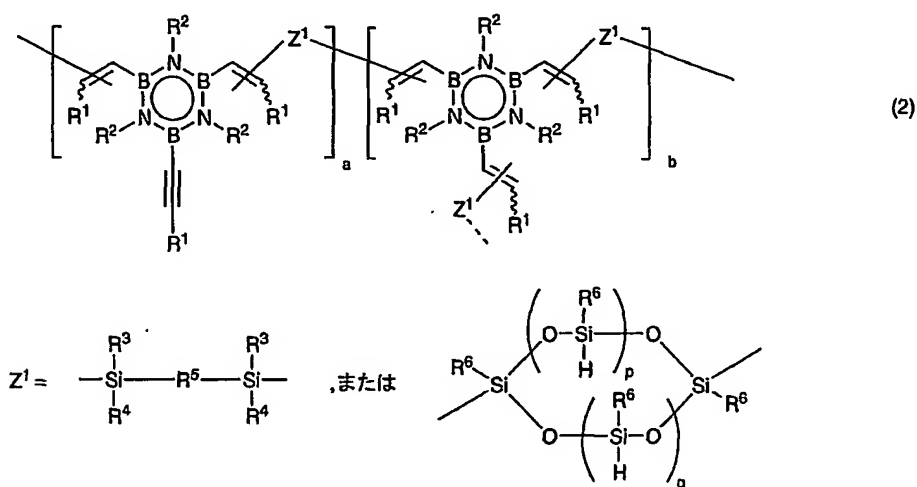
【0031】 また、本発明によるボラジン系樹脂組成物は、主鎖又は側鎖にボラジン骨格を有する重合体と、その重合体を溶解可能な溶剤とを含んでおり、固形分濃度が 0.5 質量%以上 (上限は好ましくは 80 質量%) であり、且つ、金属不純物含有量が 30 ppm 以下であることを特徴とする。

【0032】 この重合体は、本発明による第 1 又は第 2 のボラジン系樹脂の製造方法により製造されて成るボラジン系樹脂であれば、低比誘電率を発現するため好ましく、溶剤に溶解された状態で半導体基板等の基体上に簡便に塗布できる。

【0033】 ボラジン系樹脂組成物中の固形分濃度が 0.5 質量%未満となると、基体上に塗布する場合に、1 回の塗布で得られる塗膜の厚さが薄くなり、当該膜の強度や耐熱性、及び乾燥させて絶縁被膜としたときの絶縁特性の信頼性が低下するといった不都合がある。また、金属不純物含有量が 30 ppm を超える

と、このボラジン系樹脂組成物を例えば極微細構造を成す多層配線の層間絶縁膜として用いたときに要求される低比誘電率を達成できないことがあり、或いはリーク電流の発生が顕著となってしまう、素子等のデバイス特性の悪化を生じるおそれがある。なお、「固形分濃度」とは、樹脂組成物において、溶剤等の揮発成分を乾燥した時に残留する成分の量を表したものである。

【0034】 第1及び第2のボラジン系樹脂の製造方法において、重合体が下記式(2)；



で表される繰り返し単位を有するものであると、成膜性、化学的安定性の観点から好ましい。

【0035】 ここで、式中、 $R^1$ はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $R^2$ はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $R^3$ 及び $R^4$ はアルキル基、アリール基、アラルキル基及び水素原子の中から選ばれる同一又は異なる1価の基を示し、 $R^5$ は置換若しくは未置換の芳香族の2価の基、オキシポリ（ジメチルシロキシ）基、又は酸素原子を示し、 $R^6$ はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $a$ は正の整数を示し、 $b$ は0又は正の整数を示し、 $p$ は0又は正の整数を示し、 $q$ は0又は正の整数を示す。



【0036】 また、本発明による絶縁被膜の形成方法は、基体上に絶縁被膜を形成する方法であって、上述したボラジン系樹脂組成物を基体上に塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜を乾燥せしめることを特徴とする。

【0037】 また、本発明による絶縁被膜は、基体上に設けられており、本発明による絶縁被膜の形成方法により形成されて成り、特に、基体上に設けられた複数の導電性層のうち互いに隣設された導電性層の間に形成されたもの、すなわち、リーク電流を十分に低減する必要がある層間絶縁膜として有用である。

【0038】 そして、本発明による電子部品（以下「電子部品C」と記す。）は、本発明による絶縁被膜が形成されて成る電子部品、半導体装置や液晶装置といった電子デバイスを構成するものである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明による複合絶縁被膜の一例を示す模式断面図である。

図2は、本発明による電子部品の好適な一実施形態を示す模式断面図である。

図3は、実施例3-1における重合開始直後の反応液のガスクロマトグラムを示すグラフである。

図4は、実施例3-1における重合開始から3日間攪拌後の反応液のガスクロマトグラムを示すグラフである。

図5は、実施例3-1で得られた重合体のGPCチャートを示すグラフである。

図6は、実施例4-1における重合開始直後の反応液のガスクロマトグラムを示すグラフである。

図7は、実施例4-1における重合開始から3日間攪拌後の反応液のガスクロマトグラムを示すグラフである。

図8は、実施例4-1で得られた重合体のGPCチャートを示すグラフである。

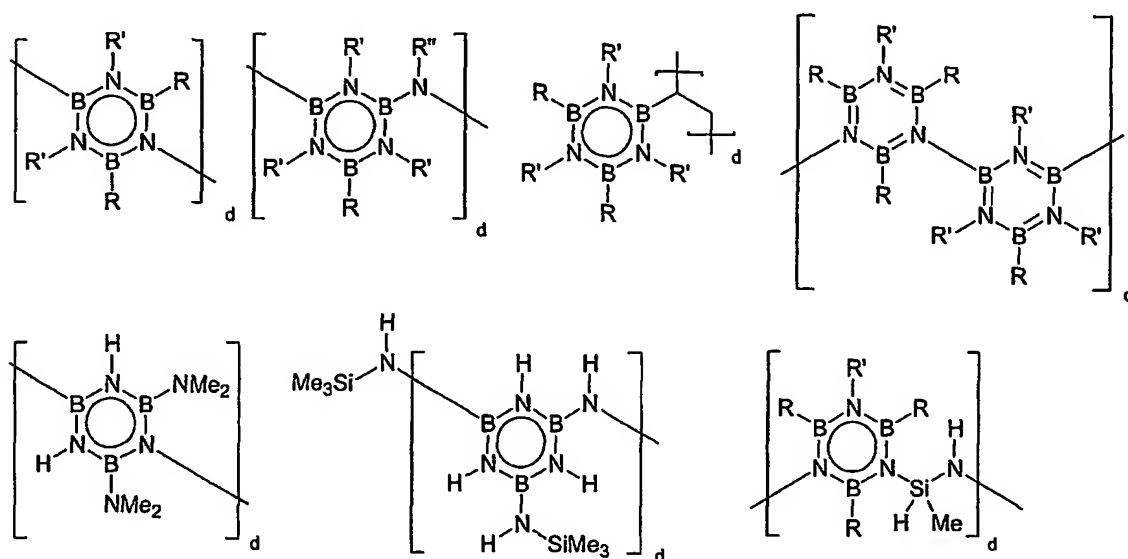
図9は、実施例4-5で得られた重合体のGPCチャートを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

（ボラジン化合物及びボラジン系樹脂）

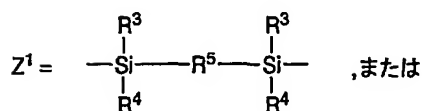
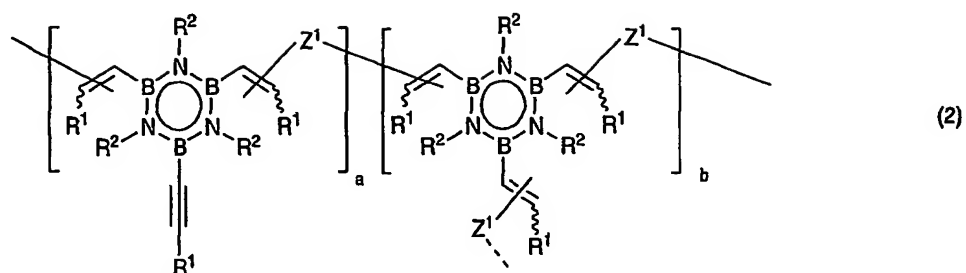
【0039】 絶縁皮膜A、又は、複合絶縁皮膜における第2の絶縁皮膜は、ボラジン化合物を含んでおり、この化合物としては、第1及び第2のボラジン系樹脂の製造方法において得られるボラジン系樹脂と同様の樹脂が好ましい。

【0040】 このようなボラジン系樹脂は、主鎖又は側鎖に置換又は未置換のボラジン骨格を有する重合体であればよく、例えば、Chemical Review 誌、vol 90、pp. 73～91 (1990). やCHEMTECH 誌、1994年7月、pp. 29～37. 記載の重合体等を挙げることができる。具体的には、以下に示す繰り返し単位の少なくとも一つを有する重合体が好適である。

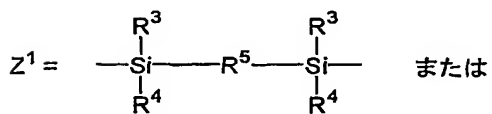
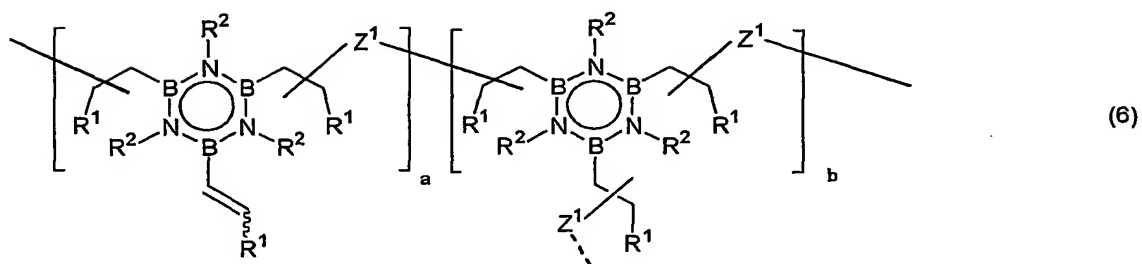
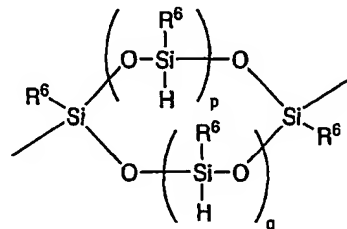


ここで、R, R', R'' は、H, Me (—CH<sub>3</sub>), Ph (—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) を示し、dは2以上の整数を示す。

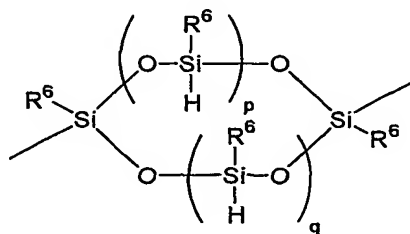
ボラジン系樹脂としては、下記式(2)又は式(6)で表される繰り返し単位を有してなるボラジン系樹脂が、成膜性、化学的安定性に優れており、かかる観点より一層好適な例として挙げることができる。



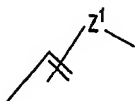
,または



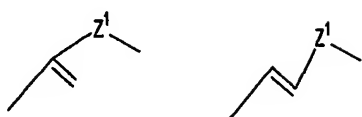
または



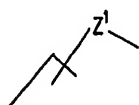
なお、式 (2) 及び (6) において、



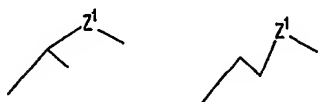
は、以下のいずれかを示し、



これと同様に、



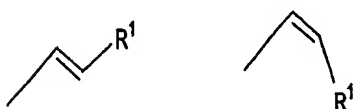
は、以下のいずれかを示す。



そして、



は、以下のいずれかを示す。



式（２）における破線は、ボラジン残基におけるアルキニル基由来の炭素に結合が生じていることを意味し、式（６）における破線は、ボラジン残基におけるアルケニル基由来の炭素に結合が生じていることを意味する。

【００４１】 式（２）及び（６）において、 $R^1$ はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示す。この場合、アルキル基の炭素数は好ましくは１～２４、より好ましくは１～１２である。また、アリール基の炭素数は好ましくは６～２０、より好ましくは６～１０である。さらに、アラルキル基の炭素数は

好ましくは7～24、より好ましくは7～12である。より具体的には、基 $R^1$ として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられ、これらの中では、メチル基、エチル基、フェニル基又は水素原子がより好ましい。

【0042】 式(2)及び(6)において、 $R^2$ はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、アルキル基の炭素数は好ましくは1～24、より好ましくは1～12である。アリール基の炭素数は好ましくは6～20、より好ましくは6～10である。また、アラルキル基の炭素数は好ましくは7～24、より好ましくは7～12である。より具体的には、基 $R^2$ として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基、フルオレニル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられ、これらの中では、メチル基、フェニル基又は水素原子がより好ましい。

【0043】 式(2)及び(6)において、 $R^3$ 及び $R^4$ はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子の中から選ばれる同一又は異なる1個の基を示し、これらの中では、アルキル基、アリール基又は水素原子がより好ましい。この場合、アルキル基の炭素数は好ましくは1～24、より好ましくは1～12である。また、アリール基の炭素数は好ましくは6～20、より好ましくは6～10である。さらに、アラルキル基の炭素数は好ましくは7～24、より好ましくは7～12である。より具体的には、基 $R^3$ 及び $R^4$ として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられ、これらの中ではメチル基、フェニル基又は水素原子がより好ましい。

【0044】 式(2)及び(6)において、 $R^5$ は置換若しくは未置換の芳香族

の2価の基、オキシポリ（ジメチルシロキシ）基、又は酸素原子を示す。この場合、芳香族の2価の基の炭素数は好ましくは6～24、より好ましくは6～12である。この芳香族の2価の基には、2価芳香族炭化水素基（アリーレン基等）の他、酸素等のヘテロ原子を連結基として含むアリーレン基等が含まれる。また、この芳香族の2価の基に結合していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。より具体的には、基 $R^5$ として、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、ジフェニルエーテル基等の置換アリーレン基、酸素原子等が挙げられ、これらの中ではフェニレン基、ジフェニルエーテル基又は酸素原子がより好ましい。

【0045】 式（2）及び（6）において、 $R^6$ はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。この場合、アルキル基の炭素数は好ましくは1～24、より好ましくは1～12である。また、アリール基の炭素数は好ましくは6～20、より好ましくは6～10である。さらに、アラルキル基の炭素数は好ましくは7～24、より好ましくは7～12である。より具体的には、基 $R^6$ として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

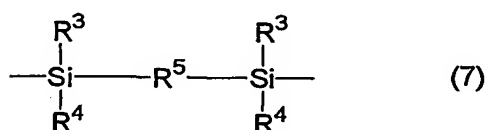
【0046】 式（2）及び（6）において、*a*及び*b*は、それぞれ繰り返し単位数を表し、*a*は正の整数であって、好ましくは1～20000、より好ましくは3～10000であり、特に好ましくは5～10000である。また、*b*は0又は正の整数であって、好ましくは0～1000、より好ましくは0～100である。ただし、*a*及び*b*はそれらの構成比率を示すものであって、結合状態（ブロック共重合、ランダム共重合等）のいずれかの形態に限定されるものではない。

【0047】 このような共重合体において、*a*と*b*とのそれぞれの個数の比（*a*：*b*）は特に制限されず、*a*/*b*比がより大きい、つまり高分子主鎖中の鎖状

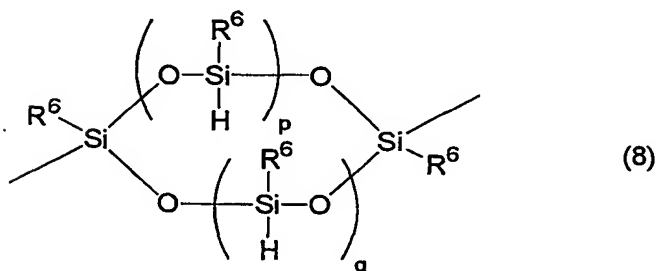
構造の割合が比較的多い場合、溶媒に対する共重合体の溶解度が高められ且つ融点が低くなることにより、共重合体の加工性が向上すると予想される。一方、 $a/b$ 比がより小さい、つまり高分子主鎖中の架橋構造の割合が比較的多い場合、共重合体の耐熱性、耐燃焼性が向上すると予想される。したがって、用途等に応じて、或いは、共重合体の各モノマーユニットの構造及びその組み合わせに応じて、良好な加工性及び耐熱性、耐燃焼性を与える共重合体の最適な  $a/b$  比の範囲を適宜設定することができる。

【0048】 式(2)及び(6)において、 $p$ は0又は正の整数、 $q$ は0又は正の整数を示し、後述する $n$ とは、 $p+q+2=n$ の関係を有する。 $p$ の好ましい範囲は0～10であり、より好ましくは1～8である。また、 $q$ の好ましい範囲は0～10であり、より好ましくは1～8である。

【0049】 式(2)及び(6)において、 $Z^1$ は下記式(7)；



又は下記式(8)；



で表される2価の基であり、同一分子鎖において、 $Z^1$ が式(7)又は(8)のいずれか一方の構造で構成されていても、或いは、両方の構造が同一分子鎖内に含まれていても構わない。なお、式(7)及び(8)における $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $p$ 及び $q$ は前述したものと同様である。

【0050】 ボラジン系樹脂の分子量 ( $M_n$  ; ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値の数平均分子量) は、好ましくは 500 ~ 5000000、より好ましくは 1000 ~ 10000000 である。この分子量 ( $M_n$ ) が過度に低く、例えば 500 未満の場合、耐熱性、及び後述する絶縁被膜の機械特性が劣る傾向にあり、例えば、かかる絶縁被膜を層間絶縁膜として用いるときにプリベークが困難となったり、成膜後の平坦化を CMP で行うときに剥離等を生じ易くなるおそれがある。これに対し、この分子量 ( $M_n$ ) が過度に高く、例えば 5000000 を超えると、絶縁被膜の加工性が悪化し、例えば、かかる絶縁被膜に W 等の金属プラグ形成用のヴィアホール等を所望の形状に制御し難くなるおそれがある。

(絶縁皮膜 A 及び複合絶縁膜におけるボラジン化合物の製造方法)

【0051】 式 (2) で表されるボラジン系樹脂は、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とを重合溶媒中、金属含有触媒の存在下に重合させて製造することができる。さらに、重合後、その金属含有触媒を取り除くことが望ましい。或いは、B, B', B''-トリヒドロボラジン類とビス (アルキニルシラン) 類とを、無触媒下でヒドロホウ素化重合させることにより製造することができる。

【0052】 B, B', B''-トリアルキニルボラジン類の具体例としては、B, B', B''-トリエチニルボラジン、B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン、B, B', B''-トリ (1-プロピニル) ボラジン、B, B', B''-トリフェニルエチニルボラジン、B, B', B''-トリフェニルエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン、B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリフェニルボラジン、B, B', B''-トリフェニルエチニル-N, N', N''-トリフェニルボラジン、B, B', B''-エチニル-N, N', N''-トリベンジルボラジン、B, B', B''-トリス (1-プロピニル) -N, N', N''-トリメチルボラジン等が挙げられ、これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせ用



いられる。

【0053】 ヒドロシラン類には、ビス（モノヒドロシラン）類、ビス（ジヒドロシラン）類、ビス（トリヒドロシラン）類、ポリ（ヒドロシラン）類が含まれる。具体例としては、m-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン、p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン、1, 4-ビス（ジメチルシリル）ナフタレン、1, 5-ビス（ジメチルシリル）ナフタレン、m-ビス（メチルエチルシリル）ベンゼン、m-ビス（メチルフェニルシリル）ベンゼン、p-ビス（メチルオクチルシリル）ベンゼン、4, 4'-ビス（メチルベンジルシリル）ビフェニル、4, 4'-ビス（メチルフェネチルシリル）ジフェニルエーテル、m-ビス（メチルシリル）ベンゼン、m-ジシリルベンゼン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリフェニルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラベンジルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0054】 ボラジン系樹脂を製造する際に使用する金属含有触媒としては、特に制限されないが、一般にアセチレン類やオレフィン類のヒドロシリル化に使用されるもので、均一系金属含有触媒や不均一系金属含有触媒を用いることができる。これらのなかでは、樹脂組成物中の金属成分濃度をより低下させることが要求される場合、不均一系金属含有触媒が特に好ましい。

【0055】 均一系金属含有触媒としては、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン、白金環状ジビニルメチルシロキサン、塩化白金酸、ジクロロ白金、トリス（ジベンジリデンアセトン）二白金、ビス（エチレン）テトラクロロ二白金、シクロオクタジエンジクロロ白金、ビス（シクロオクタジエン）白金、シクロオクタジエンジメチル白金、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロ白金、テト

ラキス（トリフェニルホスフィン）白金等、又は、B. Marciniiec 編、Comprehensive Handbook on Hydrosilylation、Pergamon Press（1992）に記載された化合物等が挙げられる。

【0056】 不均一金属含有触媒としては、白金粉末、パラジウム粉末、ニッケル粉末等の金属単体粉末、白金炭素、白金アルミナ、白金シリカ、パラジウム炭素、パラジウムアルミナ、パラジウムシリカ、ロジウム炭素、ロジウムアルミナ、ロジウムシリカ等の担持金属単体、ラネーニッケル、又は、B. Marciniiec 編、Comprehensive Handbook on Hydrosilylation、Pergamon Press（1992）や Polymer Journal、34、97-102（2002）に記載のポリマー担持ロジウム触媒（ $\text{polymer-PPh}_2 \cdot \text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{polymer-PPh}_2 \cdot \text{RhCl}_3$ 、 $\text{polymer-CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  など）やポリマー担持白金触媒（ $\text{Polymer-CH}_2\text{SH}/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ）（ここで、poly はポリ（スチレン-*c o o*-ジビニルベンゼン）等の主鎖骨格を意味する。）や、表面官能基化シリカゲル担持白金触媒（ $\text{Silica-(CH}_2)_3\text{-SH}/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ）等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、或いは、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0057】 触媒の使用量としては、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類又はヒドロシラン類のうちモル量の少ない方の原料化合物に対する金属原子のモル比が 0.000001～5 の範囲であると好適である。

【0058】 式（2）で表されるボラジン系樹脂を製造する際、系の流動性を保つこと、及び、重合後、金属含有触媒の除去を容易にすべく、重合溶媒が用いられる。重合溶媒としては、原料と反応するものを除いた種々の溶媒を用いることができる。具体的には、芳香族炭化水素系、飽和炭化水素系、脂肪族エーテル系、芳香族エーテル系等の溶媒が挙げられ、より具体的には、トルエン、ベンゼ

ン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの重合溶媒は単独で用いてもよく、また、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0059】 重合溶媒の使用量は、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類及びヒドロシラン類の総量100重量部に対して重合溶媒を50～100000重量部使用することが望ましい。

【0060】 ボラジン系樹脂を製造する際のB、B'、B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類の仕込みモル比は、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類1モルに対して、ヒドロシラン類が0.1～10モルの範囲であると好適であり、より好ましくは、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類1モルに対して、ヒドロシラン類が0.2～5モルの範囲である。

【0061】 ボラジン系樹脂を製造する際の反応温度及び反応時間は、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とが重合し、所望の分子量を有するボラジン系樹脂が得られる条件であれば特に制限されない。具体的には、原料の反応性や触媒の活性によって異なるが、反応温度は-20℃～200℃の範囲で冷却又は加熱することができる。より好ましい反応温度としては0℃～150℃、更に好ましくは0℃～100℃の範囲とされる。一方、反応時間は好ましくは1分～10日であり、より好ましくは1時間～10日、特に好ましくは2時間～7日の範囲とされる。

【0062】 なお、重合反応は乾燥窒素やアルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが望ましく、装置構成を簡略化する観点から、大気下でも行うことが可能である。

【0063】 ボラジン系樹脂の合成後、反応液を濾過して金属含有触媒を除去することにより、ボラジン系樹脂を含んだ濾液を得ることができる。濾過の方法としては、一般的に用いられる自然濾過、吸引濾過、加圧濾過等の濾過法を用い

ることができる。また、濾材には濾紙、濾布、樹脂膜等を使用でき、さらに、自然沈降や遠心分離等によって触媒を除去することも本発明の「濾過」の態様に含まれる。

【0064】 また、重合反応後、重合系に不溶で金属触媒由来の金属成分を吸着することができる粒子（メタルスカベンジャー）を重合系（重合液）に添加し、その後、重合液中に残留する金属成分が吸着したメタルスカベンジャーを濾別してもよい。かかる処理は、特に均一系金属含有触媒を用いた場合に金属含有量を低減するのに有効である。

【0065】 そして、このようにして得たボラジン系樹脂を含んだ濾液を減圧濃縮又は加熱濃縮することにより溶媒を除去し、固形状のポリマーとして絶縁被膜材料としてのボラジン系樹脂組成物の原料とすることもできる。また、再沈殿、ゲル濾過カラム、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラム）カラム等により分取したもの等にかかるボラジン系樹脂組成物の原料とすることも可能である。

【0066】 絶縁被膜材料としてのボラジン系樹脂組成物は、前述したボラジン系樹脂を製造する過程で得た反応液の濾液、その濾液に重合溶媒より高沸点の溶剤を加えて低沸点の重合溶媒を留去したもの（したがって、かかる高沸点の溶剤とボラジン系樹脂の混合物となる。）、又は、固形状のボラジン系樹脂を溶剤中に溶解したもの等が挙げられ、それぞれの方法を用いても製造することができる。

【0067】 このようなボラジン系樹脂組成物を溶解可能な溶媒又は希釈溶剤としては、主鎖又は側鎖にボラジン骨格を有する重合体つまりボラジン系樹脂と反応せずに溶解せしめるものが挙げられる。具体的には、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ヘキシルベンゼン、テトラリン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等の炭化水素系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラ

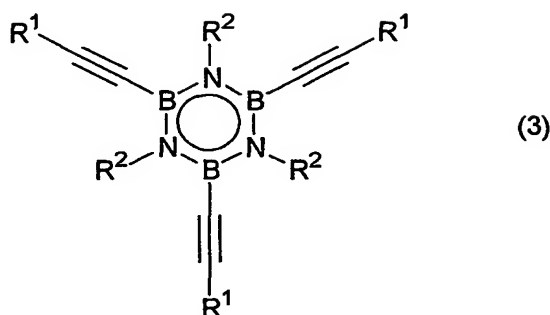
ヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、γ-ブチロラクトン等のエステル系溶剤、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、キノリン等の含窒素溶剤、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0068】 これらの溶媒又は希釈溶剤は単独で用いてもよく、或いは、複数組み合わせて使用してもよい。溶媒又は希釈溶剤の使用量は、ボラジン系樹脂の固形分濃度が0.1～60質量%となるような量とすることが好ましい。

【0069】 また、分子構造中にボラジン骨格を含む成分ひいてはこれを含むして成る本発明の絶縁被膜には、金属成分が含有されることは好ましくなく、金属不純物含有量が30ppm以下のボラジン系樹脂組成物から形成されて成ると好ましく、10ppm以下であるとより好ましい。この金属不純物濃度が30ppmを超えると、絶縁被膜中に残留し得る金属成分に起因するリーク電流の発生が顕著となり、或いは、絶縁被膜の比誘電率が過度に上昇する等のおそれがあり、デバイス性能そのものに影響を与えることがある。

(第1のボラジン系樹脂の製造方法及びボラジン系樹脂組成物)

【0070】 第1のボラジン系樹脂の製造方法における、第1の工程で用いられる、B, B', B"-トリアルキニルボラジン類(x1成分;以下単に「x1」と記す。)は、下記式(3)で表される化合物が好ましい。



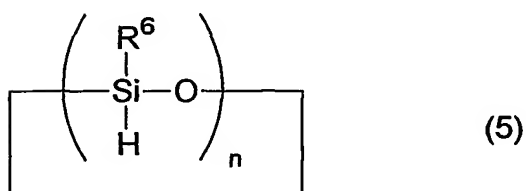
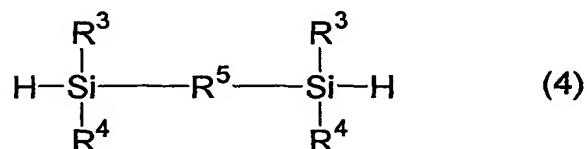
上記式(3)において、R<sup>1</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示す。この場合、アルキル基の炭素数は1～24、好ましくは1～12である。また、アリール基の炭素数は6～20、好ましくは6～10である。さらに、アラルキル基の炭素数は7～24、好ましくは7～12である。より具体的には、基R<sup>1</sup>として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられ、これらの中ではメチル基、エチル基、フェニル基又は水素原子がより好ましい。

【0071】 また、式(3)において、R<sup>2</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示す。この場合、アルキル基の炭素数は1～24、好ましくは1～12である。また、アリール基の炭素数は6～20、好ましくは6～10である。さらに、アラルキル基の炭素数は7～24、好ましくは7～12である。より具体的には、基R<sup>2</sup>として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基、フルオレニル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられ、これらの中ではメチル基、フェニル基又は水素原子がより好ましい。

【0072】 式(3)で表されるB, B', B"-トリアルキニルボラジン類(x1)を更に具体的に例示すると、B, B', B"-トリエチニルボラジン、B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジン、B, B', B"-トリ(1-プロピニル)ボラジン、B, B', B"-トリフェニルエチニルボラジ

ン、B、B'、B''-トリフェニルエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジン、B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリフェニルボラジン、B、B'、B''-トリフェニルエチニル-N、N'、N''-トリフェニルボラジン、B、B'、B''-エチニル-N、N'、N''-トリベンジルボラジン、B、B'、B''-トリス(1-プロピニル)-N、N'、N''-トリメチルボラジン等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。また、1種のB、B'、B''-トリアルキニルボラジン類を単独で用いることもできるが、2種以上のB、B'、B''-トリアルキニルボラジン類を組み合わせ用いてもよい。

【0073】 第1の工程で用いられる、ヒドロシラン類(y1成分；以下単に「y1」と記す。)は、下記式(4)又は下記式(5)で表されるものが好ましい。



【0074】 式(4)において、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子の中から選ばれる同一又は異なる1価の基を示し、これらの中では、アルキル基、アリール基又は水素原子がより好ましい。この場合、アルキル基の炭素数は1～24、好ましくは1～12である。また、アリール基の炭素数は6～20、好ましくは6～10である。さらに、アラルキル基の炭素数は7～24、好ましくは7～12である。より具体的には、基R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>として

、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられ、これらの中ではメチル基、フェニル基又は水素原子がより好ましい。

【0075】 式(4)において、 $R^5$ は置換若しくは未置換の芳香族の2価の基、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基、又は酸素原子を示す。この場合、芳香族の2価の基の炭素数は6～24、好ましくは6～12である。この芳香族の2価の基には、2価芳香族炭化水素基(アリーレン基等)の他、酸素等のヘテロ原子を連結基として含むアリーレン基等が含まれる。また、この芳香族の2価の基に結合していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。より具体的には、基 $R^5$ として、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、ジフェニルエーテル基等の置換アリーレン基、酸素原子等が挙げられ、これらの中ではフェニレン基、ジフェニルエーテル基又は酸素原子がより好ましい。

【0076】 式(5)において、 $R^6$ はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。この場合、アルキル基の炭素数は1～24、好ましくは1～12である。また、アリール基の炭素数は6～20、好ましくは6～10である。さらに、アラルキル基の炭素数は7～24、好ましくは7～12である。より具体的には、基 $R^6$ として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

【0077】 式(5)において、 $n$ は2以上の正の整数を示す。前出の式(2)における $p$ 及び $q$ とは、 $p + q + 2 = n$ の関係を有する。 $n$ の好ましい範囲は2～10であり、より好ましくは3～8である。 $n$ が過度に大きく(換言すれば、環が大きく)、例えば10を超えると、耐熱性、後述する絶縁被膜の機械特性が不都合な程に低下する傾向にある。



【0078】 式(4)又は(5)で表されるヒドロシラン類(y1)には、ビス(モノヒドロシラン)類、ビス(ジヒドロシラン)類、ビス(トリヒドロシラン)類、ポリ(ヒドロシラン)類が含まれる。具体例としては、m-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、1,5-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、m-ビス(メチルエチルシリル)ベンゼン、m-ビス(メチルフェニルシリル)ベンゼン、p-ビス(メチルオクチルシリル)ベンゼン、4,4'-ビス(メチルベンジルシリル)ビフェニル、4,4'-ビス(メチルフェネチルシリル)ジフェニルエーテル、m-ビス(メチルシリル)ベンゼン、m-ジシリルベンゼン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1,3,5,7-テトラエチルシクロテトラシロキサン、1,3,5-トリフェニルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラベンジルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0079】 これらの中では、m-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン又は1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンがより好ましい。また、1種のヒドロシラン類(y1)を単独で用いることもできるが、2種以上のヒドロシラン類(y1)を組み合わせ用いてもよい。

【0080】 第1の工程で用いられる、固体触媒(z1)は、前述したB, B', B"-トリアルキニルボラジン類(x1)とヒドロシラン類(y1)の重合反応(ヒドロシリル化重合)を促進し、反応基質(x1とy1)や、後述する任意に添加可能な重合溶媒中に金属成分が溶出せず、且つ重合終了後に濾別除去可能な金属含有触媒であることが好ましい。

【0081】 固体触媒(z1)の具体例としては、白金粉末、パラジウム粉末

、ニッケル粉末等の金属単体粉末；白金炭素、パラジウム炭素、ロジウム炭素等の炭素系担体に触媒を担持させた触媒；化合物系担体（非炭素系担体）に触媒を担持させた担持触媒が挙げられる。なお、化合物系担体に触媒を担持させた担持触媒としては、白金アルミナ、白金シリカ、パラジウムアルミナ、パラジウムシリカ、ロジウムアルミナ、ロジウムシリカ等の金属酸化物担体担持触媒；ラネーニッケル等の合金触媒；B. Marciniak編、Comprehensive Handbook on Hydrosilylation、Pergamon Press（1992）やPolymer Journal、34、97-102（2002）に記載のポリマー担持ロジウム触媒（ $\text{polymer-PPh}_2 \cdot \text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{polymer-PPh}_2 \cdot \text{RhCl}_3$ 、 $\text{polymer-CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ など）；ポリマー担持白金触媒（ $\text{Polymer-CH}_2\text{SH}/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ）（ここで、polyはポリ（スチレン-*c o*ージビニルベンゼン）などの主鎖骨格を意味する。）；表面官能基化シリカゲル担持白金触媒（ $\text{Silica-(CH}_2)_3\text{-SH}/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ）が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、また、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0082】 固体触媒（z1）としては、金属単体粉末又は化合物系担体に触媒を担持させた担持触媒が好ましく、化合物系担体に触媒を担持させた担持触媒が特に好ましい。これらの触媒は触媒粒径の制御が容易なために、大きな粒径のものが比較的容易に作製でき、そのようなサイズの触媒を用いることにより、反応系から触媒を濾別することが容易になる。また、得られるボラジン系樹脂を絶縁皮膜として用いた場合のリーク電流の発生を特に効果的に抑制できる。一方、炭素系担体に触媒を担持させた触媒は、微粉末として存在するため、反応系における沈降速度が遅く、触媒を十分なレベルまで除去することが必ずしも容易でない。また、担体が導電性の炭素からなることから、極微量に触媒が在留している場合に絶縁皮膜にリーク電流が発生するおそれがある。

【0083】 第1の工程において、B、B'、B''トリアルキニルボラジン類

(x 1) と、ヒドロシラン類 (y 1) との重合反応を生じさせる場合において、重合の際の系の流動性を保ち、重合後に固体触媒 (z 1) の除去を容易にするために、系に重合溶媒 (s 1 成分；以下単に「s 1」と記す。) を添加してもよい。重合溶媒 (s 1) としては、原料 (x 1, y 1) と反応するものや、固体触媒 (z 1) が分解したり、金属成分が溶離するもの以外の、種々の溶媒を用いることができる。かかる溶媒としては、芳香族炭化水素系、飽和炭化水素系、脂肪族エーテル系、芳香族エーテル系等の溶媒が挙げられ、より具体的には、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの重合溶媒は単独で用いてもよく、また、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0084】 第1の工程において、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類 (x) とヒドロシラン類 (y) の仕込みモル比は、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類 1 モルに対して、ビス (ヒドロシラン) が 0.1 ~ 10 モルの範囲であると好適であり、より好ましくは、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類 1 モルに対して、ビス (ヒドロシラン) が 0.2 ~ 5 モルの範囲である。

【0085】 また、第1の工程において、固体触媒 (z 1) の使用量は、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類又はヒドロシラン類のうちモル量の少ない方の原料化合物に対する金属原子のモル比が 0.000001 ~ 5 の範囲であると好適である。

【0086】 第1の工程において、重合溶媒 (s 1) を用いる場合は、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類及びヒドロシラン類の総量 100 重量部に対して重合溶媒 (s 1) を 50 ~ 100000 重量部使用することが望ましい。

【0087】 第1の工程における反応温度及び反応時間は、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とが重合し、所望の分子量を有するボラジン系樹脂が得られる条件であれば特に制限されない。具体的には、原料の反

応性や触媒の活性によって異なるが、反応温度は $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ の範囲で冷却又は加熱することができる。より好ましい反応温度は、 $0^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ である。一方、反応時間は好ましくは1分～10日であり、より好ましくは1時間～10日、特に好ましくは2時間～7日である。

【0088】 なお、第1の工程は乾燥窒素やアルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが望ましく、装置構成を簡略化する観点から、大気下でも行うことが可能である。

【0089】 第1の工程終了後、第2の工程において、固体触媒（z1）の除去を行う。除去は、第1の工程で得られた反応液を濾別することにより実施することが好ましい。濾別の方法としては、一般的に用いられる自然濾過、吸引濾過、加圧濾過等の濾過法を用いることができる。また、濾材には濾紙、濾布、樹脂膜等を使用でき、さらに、自然沈降や遠心分離等によって触媒を除去することも、濾別の態様に含まれる。このようにして、固体触媒（z1）の除去することにより、金属不純物含有量が低減されたボラジン系樹脂（有機ケイ素ボラジン系ポリマー）を含んだ濾液が得られる。

【0090】 第2の工程実施後、得られた濾液を減圧濃縮又は加熱濃縮することにより重合溶媒（z1）等を除去することにより、固形状のポリマーとしてボラジン系樹脂を得てもよい。また、再沈殿、ゲル濾過カラム、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラム）カラム等により分取してボラジン系樹脂を得てもよい。なお、第2の工程において得られた濾液は、そのままの状態でボラジン系樹脂組成物（以下「C1」と記す。）として用いることができる。

【0091】 ボラジン系樹脂組成物（C1）は、前述のボラジン系樹脂の製造方法によって得られたボラジン系樹脂と後述する溶剤を均一に混合することによって製造することができる。具体的には、第2の工程で得られた濾液をそのままボラジン系樹脂組成物（C1）として用いてもよく、第2の工程で得られた濾液に重合溶媒より高沸点の溶剤を加え、低沸点の重合溶媒を留去して製造して

もよい。後者の場合は、ボラジン系樹脂組成物（C1）は、高沸点の溶剤とボラジン系樹脂との混合物になる。ボラジン系樹脂組成物（C1）は、第2の工程後、前述のようにして作製した固形状のボラジンポリマーを後述する溶剤に溶解して製造してもよい。

【0092】 ボラジン系樹脂を溶解可能な上記溶剤としては、ボラジン系樹脂と反応せずに、これを溶解可能な溶剤が好ましい。かかる溶剤としては、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ヘキシルベンゼン、テトラリン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどの炭化水素系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、γ-ブチロラクトン等のエステル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、キノリン等の含窒素溶剤、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

【0093】 これらの溶剤は単独で用いてもよく、或いは、複数組み合わせで使用してもよい。溶剤の使用量は、ボラジン系樹脂の固形分濃度が好ましくは0.5～80質量%、より好ましくは1～70質量%、更に好ましくは2～60質量%となるようにすると好適である。この固形分濃度が0.5質量%未満であると、基体上に塗布する場合に、1回の塗布で得られる塗膜の厚さが薄くなり、当該膜の強度や耐熱性、及び乾燥させて絶縁被膜としたときの絶縁特性の信頼性が低下する傾向にある。一方、その固形分濃度が80質量%を超えると、ボラジン系樹脂組成物（C1）の粘性が過度に高められ、均一な薄膜を形成させることが困難な傾向にある。

【0094】 このように構成されたボラジン系樹脂組成物（C1）は、固体触媒（z1）に由来する金属成分、更にはハロゲン等の不純物含有量が十分に低減されたものである。ボラジン系樹脂組成物（C1）中の金属不純物含有量は、絶縁被膜の製造装置に悪影響を及ぼさず、かかる絶縁被膜を層間絶縁膜として使用する際に、リーク電流が発生したり、誘電率等の絶縁膜としての特性が低下したりしない観点から、好ましくはボラジン系樹脂組成物（C1）中30ppm以下が好ましく、10ppm以下がより好ましく、5ppm以下が更に好ましい。

【0095】 ところで、不純物濃度の低減を図る他の方法として、不純物濃度が極めて小さい溶媒でボラジン系樹脂組成物（C1）を希釈するといった方法も想定される。しかし、この方法では、絶縁被膜の製造装置に与える損傷を軽減することができるが、ボラジン系樹脂組成物（C1）中の固形物濃度も同時に低下させてしまうといった不都合があり、また、実質的に固形物濃度に対する不純物濃度の割合を低減することにはならない。

【0096】 なお、絶縁皮膜Aは第1のボラジン系樹脂の製造方法で得られたボラジン系樹脂を含むボラジン系樹脂組成物からも形成できる。

（第2のボラジン系樹脂の製造方法及びボラジン系樹脂組成物）

【0097】 第2のボラジン系樹脂の製造方法において、前記式（2）で表される繰り返し単位を有するボラジン系樹脂は、B、B'、B''トリアルキニルボラジン類（x2成分；以下単に「x2」と記す。）とヒドロシラン類（y2成分；以下単に「y2」と記す。）とを重合溶媒（s2成分；以下単に「s2」と記す。）中、金属触媒（z2成分；以下単に「z2」と記す。）の存在下に重合させ（第1の工程）、重合後、この重合系に不溶で金属触媒由来の金属成分を吸着することができる粒子（メタルスカベンジャー）（w成分；以下単に「w」と記す。）を添加し（第2の工程）、その後更に金属成分を吸着したメタルスカベンジャーを濾別する（第3の工程）ことによって製造される。

【0098】 第2のボラジン系樹脂の製造方法において用いられる、B、B'

、B''-トリアルキニルボラジン類(x 2)及びヒドロシラン類(y 2)は、上記x 1及びy 2とそれぞれ同様である。また、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類におけるR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の意義及び好適例、並びにB、B'、B''-トリアルキニルボラジン類の具体例についても同様であり、ヒドロシラン類のR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の意義及び好適例、並びにヒドロシラン類の具体例についても同様である。なお、第2のボラジン系樹脂の製造方法においても、1種又は2種以上のB、B'、B''-トリアルキニルボラジン類を用いることができ、1種又は2種以上のヒドロシラン類を用いることができる。

【0099】 第2のボラジン系樹脂の製造方法において使用する金属触媒(z 2)は、一般にアセチレン類やオレフィン類のヒドロシリル化に使用されるものを用いることができる。このような金属触媒(z 2)としては、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン、白金環状ジビニルメチルシロキサン、塩化白金酸、ジクロロ白金、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金、ビス(エチレン)テトラクロロ二白金、シクロオクタジエンジクロロ白金、ビス(シクロオクタジエン)白金、シクロオクタジエンジメチル白金、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロ白金、テトラキス(トリフェニルホスフィン)白金等、又は、B. Marciniak編、Comprehensive Handbook on Hydrosilylation、Pergamon Press (1992)に記載された化合物等が挙げられる。

【0100】 また、金属触媒(z 2)の他の具体例として、白金粉末、パラジウム粉末、ニッケル粉末等の金属単体粉末、白金炭素、白金アルミナ、白金シリカ、パラジウム炭素、パラジウムアルミナ、パラジウムシリカ、ロジウム炭素、ロジウムアルミナ、ロジウムシリカ等の担持金属単体、ラネーニッケル、又は、B. Marciniak編、Comprehensive Handbook on Hydrosilylation、Pergamon Press (1992)やPolymer Journal、34、97-102 (2002)に記載

載のポリマー担持ロジウム触媒 ( $\text{polymer-PPh}_2 \cdot \text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{polymer-PPh}_2 \cdot \text{RhCl}_3$ 、 $\text{polymer-CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  など) やポリマー担持白金触媒 ( $\text{Polymer-CH}_2\text{SH}/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) (ここで、 $\text{poly}$  はポリ (スチレン- $\alpha$ -ジビニルベンゼン) 等の主鎖骨格を意味する。)、表面官能基化シリカゲル担持白金触媒 ( $\text{Silica-(CH}_2)_3\text{-SH}/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) 等も挙げられる。

【0101】 これらの金属触媒 (z 2) は単独で用いてもよく、或いは、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0102】 式 (2) で表されるボラジン系樹脂を製造する際、系の流動性を保つこと、及び、重合後、金属触媒 (z 2) 由来の金属成分が付着したメタルスカベンジャー (w) の除去を容易にすべく、重合溶媒 (s 2) が用いられる。重合溶媒 (s 2) としては、原料と反応するものを除いた種々の溶媒を用いることができる。具体的には、上記重合溶媒 (s 1) と同種のものを用いることができ、好適例も同様である。なお、重合溶媒 (s 2) は単独で用いてもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0103】 ここで、式 (2) で表されるボラジン系樹脂を製造する際の B, B', B''-トリアルキニルボラジン類 (x 2) とヒドロシラン類 (y 2) の仕込みモル比は、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類 1 モルに対して、ヒドロシラン類が 0.1 ~ 10 モルの範囲であると好適であり、より好ましくは、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類 1 モルに対して、ヒドロシラン類が 0.2 ~ 5 モルの範囲である。

【0104】 また、式 (2) で表されるボラジン系樹脂を製造する際の金属触媒 (z 2) の使用量は、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類又はヒドロシラン類のうちモル量の少ない方の原料化合物に対する金属原子のモル比が 0.00001 ~ 5 の範囲であると好適である。

【0105】 さらに、式 (2) で表されるボラジン系樹脂を製造する際の重合



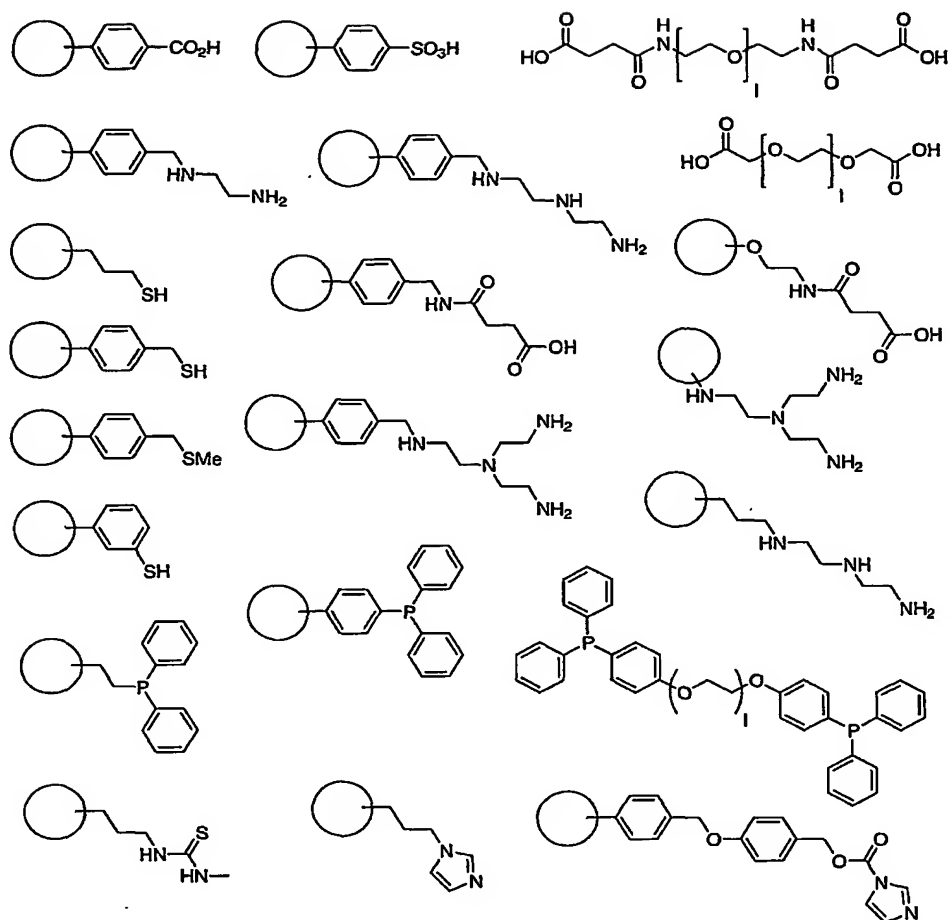
溶媒 (s 2) の使用量は、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類及びヒドロシラン類の総量 100 重量部に対して重合溶媒 (s 2) を 50~100000 重量部使用することが望ましい。


【0106】 またさらに、式 (2) で表されるボラジン系樹脂を製造する際の反応温度及び反応時間は、B, B', B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とが重合し、所望の分子量を有するボラジン系樹脂が得られる条件であれば特に制限されない。具体的には、原料の反応性や触媒の活性によって異なるが、反応温度は $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $200^{\circ}\text{C}$ の範囲で冷却又は加熱することができる。より好ましい反応温度としては $0^{\circ}\text{C}$ ~ $150^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ~ $100^{\circ}\text{C}$ の範囲とされる。一方、反応時間は好ましくは1分~10日であり、より好ましくは1時間~10日、特に好ましくは2時間~7日の範囲とされる。

【0107】 なお、重合反応は乾燥窒素やアルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが望ましく、装置構成を簡略化する観点から、大気下でも行うことが可能である。

【0108】 ボラジン系樹脂の合成後、重合系に不溶で金属触媒由来の金属成分を吸着することができる粒子(メタルスカベンジャー (w))を重合系(重合液)に添加し、その後、重合液中に残留する金属成分が吸着したメタルスカベンジャーを濾別することによって、金属触媒 (z 2) に由来する金属成分を除去することができる。

【0109】 メタルスカベンジャー (w) としては、重合系中の金属成分を吸着(配位)して重合系から分別することが可能な粒子である。具体的には、「組み合わせ化学(コンビナトリアルケミストリー)」で用いられる以下に示すような表面修飾粒子が挙げられる。



ここで、 は、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレングリコールーポリスチレングラフト共重合体、又はシリカゲルを示す。  
また、 $I$  は 1 以上の整数を示す。

【0110】 また、他のメタルスカベンジャー (w) として、陽イオン交換樹脂、シリカゲル粒子、アルミナ粒子、セライト、活性炭素粉末等を例示できる。

【0111】 メタルスカベンジャー (w) の使用量は、重合に用いた金属触媒 (z 2) の使用量、及び／又はメタルスカベンジャー (w) が金属を吸着 (配位) する能力によって異なるものの、概ね、反応溶液の総量 ( $x^2 + y^2 + z^2 + s^2$ ) 100 重量部に対してメタルスカベンジャー (w) を 0.01 ~ 100 重

量部使用することが好ましい。

【0112】 そして、メタルスカベンジャー（w）を重合系に加え、その液を攪拌することによって、メタルスカベンジャーが効率よく金属を吸着（配位）する（第2の工程）。メタルスカベンジャー（w）に金属触媒（z2）由来の金属を吸着させるための時間（接触時間）は、金属触媒（z2）の使用量及びメタルスカベンジャー（w）が金属を吸着する能力によって異なるものの、概ね10分～24時間程度である。

【0113】 さらに引き続き、反応液を濾過して金属成分が吸着したメタルスカベンジャー（w）を除去することにより、金属不純物含有量が低減されたボラジン系樹脂を含んだ濾液を得る（第3の工程）。このとき、濾別の方法としては、一般的に用いられる自然濾過、吸引濾過、加圧濾過等の濾過法を用いることができる。また、濾材には濾紙、濾布、樹脂膜等を使用でき、さらに、自然沈降や遠心分離等によって金属成分が吸着したメタルスカベンジャー（w）を除去することも本発明の「濾別」の態様に含まれる。

【0114】 このようにして得たボラジン系樹脂を含んだ濾液は、このままボラジン系樹脂組成物（C2成分；以下単に「C2」と記す。）となる。また、かかる濾液を減圧濃縮又は加熱濃縮することにより溶媒を除去し、固形状のポリマーとしてボラジン系樹脂組成物（C2）の原料とすることもできる。さらに、再沈殿、ゲル濾過カラム、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラム）カラム等により分取したもの等をボラジン系樹脂組成物（C2）の原料とすることも可能である。

【0115】 ボラジン系樹脂組成物（C2）を構成する溶剤（B成分；以下単に「B」と記す。）は、主鎖又は側鎖にボラジン骨格を有する重合体（ボラジン系樹脂）と反応せずに、これを溶解せしめるものである。具体的には、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ヘキシルベンゼン、テトラリン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ジ

メチルシクロヘキサン等の炭化水素系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、γ-ブチロラクトン等のエステル系溶剤、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、キノリン等の含窒素溶剤、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0116】 これらの溶剤(B)は単独で用いてもよく、或いは、複数組み合わせ使用してもよい。溶剤(B)の使用量は、ボラジン系樹脂の固形分濃度が好ましくは0.5~80質量%、より好ましくは1~70質量%、更に好ましくは2~60質量%となるようにすると好適である。この固形分濃度が0.5質量%未満であると、基体上に塗布する場合に、1回の塗布で得られる塗膜の厚さが薄くなり、当該膜の強度や耐熱性、及び乾燥させて絶縁被膜としたときの絶縁特性の信頼性が低下する傾向にある。一方、その固形分濃度が80質量%を超えると、ボラジン系樹脂組成物(C2)の粘性が過度に高められ、均一な薄膜を形成させることが困難な傾向にある。

【0117】 ボラジン系樹脂組成物(C2)は、ボラジン系樹脂と溶剤(B)の混合物(実質的に均一混合物)である。ボラジン系樹脂組成物(C2)は、前述したボラジン系樹脂を製造する過程で得た、金属成分が吸着したメタルスカベンジャー(w)を濾別した後の濾液、その濾液に重合溶媒より高沸点の溶剤を加えて低沸点の重合溶媒を留去したもの(したがって、かかる高沸点の溶剤とボラジン系樹脂の混合物となる。)、又は、固形状のボラジン系樹脂を溶剤中に溶解したもの等が挙げられ、それぞれの方法を用いても製造することができる。

【0118】 このように構成されたボラジン系樹脂組成物(C2)は、金属触媒(z2)に由来する金属成分、更にはハロゲン等の不純物含有量が十分に低減

されたものである。ボラジン系樹脂組成物（C 2）中の不純物含有量は、絶縁被膜の製造装置に悪影響を及ぼさず、かかる絶縁被膜を層間絶縁膜として使用する際に、リーク電流が発生したり、誘電率等の絶縁膜としての特性が低下したりしない観点から、好ましくはボラジン系樹脂組成物（C 2）中 30 p p m 以下が好ましく、10 p p m 以下がより好ましく、5 p p m 以下が更に好ましい。

【0119】 ところで、ボラジン系樹脂組成物（C 2）中の不純物濃度の低減を図る他の方法として、不純物濃度が極めて小さい溶媒でボラジン系樹脂組成物（C 2）を希釈するといった方法も想定される。しかし、この方法では、絶縁被膜の製造装置に与える損傷を軽減することができるが、ボラジン系樹脂組成物（C 2）中の固形物濃度も同時に低下させてしまうといった不都合があり、また、実質的に固形物濃度に対する不純物濃度の割合を低減することにはならない。

【0120】 なお、絶縁皮膜Aは第2のボラジン系樹脂の製造方法で得られたボラジン系樹脂を含むボラジン系樹脂組成物からも形成できる。

（絶縁皮膜A及び電子部品A）

【0121】 上述したボラジン系樹脂組成物を用いて絶縁被膜Aを形成する方法としては、以下を例示できる。まず、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法等によってシリコンウェハ、金属基板、セラミック基板等の基体上にボラジン系樹脂組成物を塗布して塗膜を形成する。それから、60～500℃、10秒～2時間程度、空气中又は窒素等の不活性ガス中でその塗膜を加熱乾燥して溶剤を除去する。これにより、ベタツキのない薄膜から成る絶縁被膜を得ることができる。この絶縁被膜の膜厚は特に制限されないものの、耐熱性等の観点から、好ましくは0.05～50 μm、より好ましくは0.1～10 μm、特に好ましくは0.2～5 μmとされる。

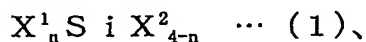
【0122】 また、このように形成される絶縁被膜Aを用いた電子部品Aとしては、半導体素子、液晶素子、多層配線板等の絶縁被膜を有するもの等が挙げられる。本発明の絶縁被膜は、半導体素子においては、表面保護膜、バッファーク

ート膜、層間絶縁膜といった絶縁膜等として、液晶素子においては表面保護膜、絶縁膜等として、多層配線基板においては、層間絶縁膜として好ましく用いることができる。

【0123】 具体的には、半導体素子としては、ダイオード、トランジスタ、キャパシタ、化合物半導体素子、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体素子、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ）、SRAM（スタティック・ランダム・アクセス・メモリ）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリ）、EEPROM（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ）、フラッシュメモリ等の記憶（メモリ）素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論（回路）素子、MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子、混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子等の光電変換素子、発光素子、半導体レーザ素子等が挙げられる。また、多層配線基板としては、MCM等の高密度配線基板等が挙げられる。

（複合絶縁皮膜及び電子部品B）

【0124】 本発明の複合絶縁皮膜における、シロキサン樹脂を含有して成る第1の絶縁被膜としては、シロキサン骨格を有するポリマーを含むものであれば特に制限されないが、好ましくは、下記式（1）；



で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂を含むシロキサン樹脂組成物の硬化物である。式（1）中、 $X^1$  は、H原子若しくはF原子、又はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子若しくはTi原子を含む基、又は炭素数1～20の有機基を示し、 $X^2$  は加水分解性基を示し、 $n$  は0～2の整数を示し、 $n$  が2のとき、各 $X^1$  は同一でも異なってもよく、 $n$  が0～2のとき、各 $X^2$  は同一でも異なってもよい。

【0125】 加水分解性基 $X^2$ としては、アルコキシ基、ハロゲン基、アセトキシ基、イソシアネート基、ヒドロキシル基等が挙げられる。これらの中では、第1の絶縁被膜を形成するための組成物の液状安定性や被膜塗布特性等の観点からアルコキシ基が好ましい。

【0126】 加水分解性基 $X^2$ がアルコキシ基である化合物（アルコキシシラン）としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ $n$ -プロポキシシラン、テトラ $i$ so-プロポキシシラン、テトラ $n$ -ブトキシシラン、テトラ $s$ ec-ブトキシシラン、テトラ $t$ er $t$ -ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等のテトラアルコキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー $n$ -プロポキシシラン、メチルトリー $i$ so-プロポキシシラン、メチルトリー $n$ -ブトキシシラン、メチルトリー $i$ so-ブトキシシラン、メチルトリー $t$ er $t$ -ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリー $n$ -プロポキシシラン、エチルトリー $i$ so-プロポキシシラン、エチルトリー $n$ -ブトキシシラン、エチルトリー $i$ so-ブトキシシラン、エチルトリー $t$ er $t$ -ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリー $n$ -プロポキシシラン、 $n$ -プロピルトリー $i$ so-プロポキシシラン、 $n$ -プロピルトリー $n$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリー $i$ so-ブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリー $t$ er $t$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリフェノキシシラン、 $i$ so-プロピルトリメトキシシラン、 $i$ so-プロピルトリエトキシシラン、 $i$ so-プロピルトリー $n$ -プロポキシシラン、 $i$ so-プロピルトリー $i$ so-プロポキシシラン、 $i$ so-プロピルトリー $n$ -ブトキシシラン、 $i$ so-プロピルトリー $i$ so-ブトキシシラン、 $i$ so-プロピルトリー $t$ er $t$ -ブトキシシラン、

i s o-ブピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリーn-プロポキシシラン、n-ブチルトリーi s o-プロポキシシラン、n-ブチルトリーn-ブトキシシラン、n-ブチルトリーi s o-ブトキシシラン、n-ブチルトリーt e r t-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、s e c-ブチルトリメトキシシラン、s e c-ブチルトリエトキシシラン、s e c-ブチルトリーn-プロポキシシラン、s e c-ブチルトリーi s o-プロポキシシラン、s e c-ブチルトリーn-ブトキシシラン、s e c-ブチルトリーi s o-ブトキシシラン、s e c-ブチルトリーt e r t-ブトキシシラン、s e c-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリーn-プロポキシシラン、t-ブチルトリーi s o-プロポキシシラン、t-ブチルトリーn-ブトキシシラン、t-ブチルトリーi s o-ブトキシシラン、t-ブチルトリーt e r t-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリーn-プロポキシシラン、フェニルトリーi s o-プロポキシシラン、フェニルトリーn-ブトキシシラン、フェニルトリーi s o-ブトキシシラン、フェニルトリーt e r t-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロエチルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロブピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロブピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジーn-プロポキシシラン、ジメチルジーi s o-プロポキシシラン、ジメチルジーn-ブトキシシラン、ジメチルジーs e c-ブトキシシラン、ジメチルジーt e r t-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジーn-プロポキシシラン、ジエチルジーi s o-プロポキシシラン、ジエチルジーn-ブトキシシラン、ジエチルジーs e c-ブトキシシラン、ジ



エチルジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-プロピルジ-isoproポキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジフェノキシシラン、ジ-isoproピルジメトキシシラン、ジ-isoproピルジエトキシシラン、ジ-isoproピルジ-n-プロポキシシラン、ジ-isoproピルジ-isoproポキシシラン、ジ-isoproピルジ-n-ブトキシシラン、ジ-isoproピルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-isoproピルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-isoproピルジフェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-ブチルジ-isoproポキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルジフェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-isoproポキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルジフェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-isoproポキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ-n-プロポキシシラン、ジフェニルジ-isoproポキシシラン、ジ

フェニルジ-*n*-ブトキシシラン、ジフェニルジ-*sec*-ブトキシシラン、ジフェニルジ-*tert*-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ビス(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン、メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン等が挙げられる。

【0127】 また、上記のアルコキシシランの他に、上記式(1)で表される化合物として、上記のアルコキシシラン分子中のアルコキシ基がハロゲン原子で置換されたハロゲンシラン類、同アルコキシ基がアセトキシ基で置換されたアセトキシシラン類、同アルコキシ基がイソシアネート基で置換されたイソシアネートシラン類、同アルコキシ基がヒドロキシル基で置換されたシラノール類等が挙げられる。式(1)で表されるこれらの化合物は単独で用いてもよく、或いは2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0128】 また、式(1)で表される化合物の加水分解縮合においては、加水分解縮合反応を促進する触媒として、酸触媒又は塩基触媒を使用できる。酸触媒としては、蟻酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シユウ酸、アジピン酸、セバシン酸、酪酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、フタル酸、スルホン酸、酒石酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸、塩酸、リン酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、フッ酸等が挙げられる。また、塩基触媒としては、アンモニア、有機アミン類等を例示できる。

【0129】 このような加水分解縮合反応を促進する触媒は、式(1)で表される化合物1モルに対して0.0001~1モルの範囲で使用されると好ましい。この使用量が0.0001未満であると、重合反応が十分に進行しない傾向にある。一方、この使用量が1モルを超えると、ゲル化が促進される傾向にあり好ましくない。

【0130】 また、加水分解縮合反応で副生するアルコールは、必要に応じてエバポレータ等により除去してもよい。さらに、加水分解縮合反応系中の水の量は適宜決定することができ、式(1)で表される化合物1モルに対して0.5～20モルの範囲とすることが好ましい。この水の量が0.5～20モルの範囲を外れると、成膜性が悪化したり、保存安定性が低下するといった不都合がある。

【0131】 さらに、式(1)で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂は、溶媒への溶解性、機械特性、成形性等の観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値の重量平均分子量が、500～20,000であることが好ましく、1,000～10,000であるとより好ましい。

【0132】 またさらに、第1の絶縁被膜を構成するシロキサン樹脂組成物は、通常、溶媒を必須成分として含有する。かかる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*i*-s o-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケ

トン、ジエチルケトン、ジ-*i* s o-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のケトン系溶媒、エチルエーテル、*i* s o-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ノニル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテ

ル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノー $n$ ーブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 $n$ ーブチル、プロピオン酸 $i$ ーアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジー $n$ ーブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 $n$ ーブチル、乳酸 $n$ ーアミル等のエステル系溶媒、アセトニトリル、 $N$ ， $N$ ージメチルホルムアミド、 $N$ ， $N$ ージメチルアセトアミド、 $N$ ， $N$ ージメチルスルホキシド等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0133】 シロキサン樹脂組成物における溶媒の使用量は、シロキサン樹脂の濃度が3～25質量%となるような量とすることが好ましい。この溶媒使用量が過度に少なくシロキサン樹脂濃度が25質量%を超えると、液状安定性、成膜性等が不都合な程に劣る傾向にある。一方、この溶媒使用量が過度に多くシロキサン樹脂濃度が3質量%未満となると、所望の膜厚の第1の絶縁被膜を得ることが困難な傾向にある。

【0134】 本発明のシロキサン樹脂組成物には、必要に応じて多孔質化材を添加することができる。多孔質化材の具体例としては、アクリル酸、2ーヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、2ーヒドロキシプロピルアクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、メタクリル酸、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、2ーヒドロキシプロピルメタクリレート、ジプロピレングリコールメタクリレート等の（メタ）アクリル酸誘導体、ビニルアルコール、アリルアルコールビニルエーテル系化合物、ポリエチレンオキサイド構造を有するビニル系化合物、ポリプロピレンオキサイド構造を有するビニル系化合物、ビニルピリジン系化合物、

スチレン系化合物、アルキルエステルビニル系化合物、(メタ)アクリレート酸系化合物、プロピレングリコール系化合物、エチレングリコール系化合物等の重合体が挙げられる。

【0135】 本発明の複合絶縁被膜を形成する方法としては、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、スピncコート（回転塗布）法等を採用することができ、これらの中では、成膜性及び膜厚均一性を考慮すると主としてスピncコート法が用いることが好ましい。

【0136】 スピncコート法を用いる場合、具体的には、まず、上述したシロキサン樹脂組成物をシリコンウェハ、金属基板、セラミック基板等の基体上に好ましくは500～5000回転/分、より好ましくは1000～3000回転/分でスピnc塗布する。スピnc塗布における回転数が500回転/分を下回ると、膜厚均一性が悪化する傾向にある一方、5000回転/分を上回ると、成膜性が悪化する傾向にある。

【0137】 次いで、好ましくは50～300℃、より好ましくは100～300℃でホットプレートを用いて溶媒を乾燥除去する。これにより、基体上に第1の絶縁被膜が形成される。この乾燥温度が50℃未満であると、溶媒の乾燥が十分に行われない傾向にある。また、乾燥温度が300℃を超えると、シロキサン樹脂組成物が熱分解揮発性化合物等の多孔質化材を含む場合に、シロキサン骨格が形成される前にこれが熱分解揮発してしまう傾向にあり、こうなると所望の誘電特性が得られないことがある。

【0138】 次に、第1の絶縁被膜が形成された基体上に、上述したボラジン系樹脂組成物を、好ましくは500～5000回転/分、より好ましくは1000～3000回転/分でスピnc塗布し、好ましくは50～300℃、より好ましくは100～300℃でホットプレート又は硬化炉を用いて溶媒を乾燥除去する。これにより、第1の絶縁被膜に第2の絶縁被膜が形成される。

【0139】 さらに、好ましくは60～500℃、且つ、好ましくは10秒～

2時間程度、空气中又は窒素等の不活性ガス中で最終硬化を行い、本発明の複合絶縁被膜を得る。このとき用いる装置としては、石英チューブ炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール等のヒーター又はランプ加熱処理装置を用いることが好ましい。

【0140】 こうして得られる2層構造の複合絶縁被膜の膜厚は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ であるとより好ましい。この膜厚が $40\mu\text{m}$ を超えると応力によるクラックが発生するおそれがある一方、 $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、複合絶縁被膜の上下に配線層が設けられているときに、配線間のリーク特性が悪化する傾向にある。

【0141】 ここで、図1は、本発明による複合絶縁被膜の一例を示す模式断面図である。同図における複合絶縁被膜は、金属配線層101が設けられたシリコン基層を有するシリコンウェハ100上に形成されたシロキサン樹脂を含む絶縁被膜102（第1の絶縁皮膜）の上に、ボラジン系樹脂を含む絶縁被膜103（第2の絶縁皮膜）が被着されたものである。かかる複合絶縁被膜は、上述したスピコート法により、簡便に形成させることが可能である。

【0142】 本発明の複合絶縁被膜を用いた電子部品Bとしては、半導体素子、液晶素子、多層配線板等の絶縁被膜を有するもの等が挙げられる。本発明の複合絶縁被膜は、半導体素子においては、表面保護膜、バッファコート膜、層間絶縁膜といった絶縁膜等として、液晶素子においては表面保護膜、絶縁膜等として、多層配線基板においては、層間絶縁膜として好ましく用いることができる。また、分子構造中にボラジン骨格を含有して成る第2の絶縁被膜上に更に他の上層膜、例えばハードマスク、反射防止（AR）膜、反射膜、レジスト膜等が被着されて成る積層（構造）体も有用である。特に、絶縁被膜上に設けられる金属配線パターンの形成に必要であり且つ強固な被着が要求されるハードマスクとの積層体が有望である。

【0143】 具体的には、半導体素子としては、電子部品Aにおいて例示した

のと同様の半導体素子が挙げられる。また、多層配線基板としては、MCM等の高密度配線基板等が挙げられる。

(ボラジン系樹脂組成物を用いた絶縁皮膜及び電子部品C)

【0144】 前述のボラジン系樹脂組成物(C1又はC2)を用いて、例えば、以下に述べる方法により、本発明による絶縁被膜を形成することができる。すなわち、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法等によってシリコンウェハ、金属基板、セラミック基板等の基体上にボラジン系樹脂組成物(C1又はC2)を塗布して、先ず、塗膜を形成する。次いで、60～500℃、10秒～2時間程度、空气中又は窒素等の不活性ガス中でその塗膜を加熱乾燥して溶剤を除去する。これにより、ベタツキのない薄膜から成る絶縁被膜を得ることができる。この絶縁被膜の膜厚は特に制限されないものの、耐熱性等の観点から、好ましくは0.05～50μm、より好ましくは0.1～10μm、特に好ましくは0.2～5μmとされる。

【0145】 また、このように形成される絶縁被膜を用いた電子部品Cとしては、半導体素子、液晶素子、多層配線板等の絶縁被膜を有するもの等が挙げられる。本発明の絶縁被膜は、半導体素子においては、表面保護膜、バッファークोट膜、層間絶縁膜といった絶縁膜等として、液晶素子においては表面保護膜、絶縁膜等として、多層配線基板においては、層間絶縁膜として好ましく用いることができる。

【0146】 具体的には、半導体素子としては、電子部品Aにおいて例示したのと同様の半導体素子が挙げられる。また、多層配線基板としては、MCM等の高密度配線基板等が挙げられる。

(電子部品A～Cの好適な実施形態)

【0147】 図2は、本発明による電子部品A～Cの好適な一実施形態を示す模式断面図である。メモリキャパシタセル8(電子部品)は、拡散領域1A、1Bが形成されたシリコンウェハ1(基体)上に酸化膜から成るゲート絶縁膜2B



を介して設けられたゲート電極 3（ワード線として機能する。）と、その上方に設けられた対向電極 8 Cとの間に、スピコート法で形成された絶縁層 5（第 1 の絶縁被膜）及び絶縁層 7（第 2 の絶縁皮膜）から成る 2 層構造の層間絶縁膜（複合絶縁被膜）が形成されたものである。

【0148】 また、ゲート電極 3 の側壁には、側壁酸化膜 4 A、4 B が形成されており、さらに、ゲート電極の側方における拡散領域 1 B にはフィールド酸化膜 2 A が形成され、素子分離がなされている。絶縁層 5 におけるゲート電極 3 近傍にはビット線として機能する電極 6 が埋め込まれたコンタクトホール 5 A が形成されている。さらに、平坦化された絶縁層 5 上には平坦化された絶縁層 7 が被着されており、両者を貫通するように形成されたコンタクトホール 7 A には蓄積電極 8 A が埋め込まれている。そして、蓄積電極 8 A 上に高誘電体から成るキャパシタ絶縁膜 8 B を介して対向電極 8 C が設けられている。

【0149】 ここで、絶縁層 5 及び絶縁層 7 は同一の組成を有していても異なる組成を有していてもよい。絶縁層 5 及び／又は絶縁層 7 は、絶縁皮膜 A とすることができ、第 1 又は第 2 のボラジン系樹脂の製造方法により得られるボラジン系樹脂を含有するボラジン系樹脂組成物を用いて、上述の絶縁皮膜の形成方法により形成させることもできる。さらには、絶縁層 5 を上述した第 1 の絶縁被膜、絶縁層 7 を上述した第 2 の絶縁皮膜とし、複合絶縁皮膜を形成させてもよい。

【0150】 絶縁被膜 A が形成されたメモリキャパシタセル 8 等の電子部品によれば、絶縁被膜の比誘電率が従来に比して十分に低減されるので、信号伝搬における配線遅延時間を十分に短縮できると共に、リーク電流の発生を有効に防止できる。その結果、素子の高性能化を達成できると同時に高信頼性をも実現できる。このような特性は、第 1 又は第 2 のボラジン系樹脂の製造方法により得られるボラジン系樹脂を含有するボラジン系樹脂組成物を用いて絶縁皮膜を形成させた場合においても同様に得ることができる。

【0151】 一方、第 1 及び第 2 の絶縁皮膜が形成されたメモリキャパシタセ

ル 8 等の電子部品によれば、層間絶縁膜がシロキサン樹脂を含む絶縁層 5 及びボラジン系樹脂を含む絶縁層 7 から構成されるので、十分な低誘電率化が実現される。よって、信号伝搬における配線遅延時間を十分に短縮できる。また、複合絶縁被膜の膜強度が十分に高められると共に、絶縁層 5, 7 間、並びに絶縁層 7 及び対向電極 8 C 間の固着が十分に強固なものとされるので、メモリキャパシタセル 8 等の電子部品の製造プロセスにおける CMP 等の研磨工程において、層剥離が防止され、製品歩留まりの低下を防止できると共に、デバイスの信頼性を向上できる。

[実施例]

【0152】 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〈製造例 1-1〉

(ボラジン系樹脂組成物 1-1 の製造)

【0153】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン 0.50 mmol、p-ビス (ジメチルシリル) ベンゼン 0.50 mmol をエチルベンゼン 4 ml に溶解し、5%白金アルミナ (白金換算で 0.1 mmol) を加え、窒素下 50℃で 7 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析を行なったところ、モノマーである B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと p-ビス (ジメチルシリル) ベンゼンのピークが消失していることを確認した。また、GPC 分析から生成物の分子量 (標準ポリスチレン基準) は、 $M_n = 2500$  ( $M_w/M_n = 2.0$ ) であった。白金アルミナ触媒を含む反応液を ADVANTEC 社製ディスパーザブルメンブランフィルターユニットで濾過し、ボラジン系樹脂組成物 1-1 を得た。

〈製造例 1-2〉

(ボラジン系樹脂組成物 1-2 の製造)

【0154】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン 0.50 mmol、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.50 mmol をエチルベンゼン 4 ml に溶解し、5%白金アルミナ（白金換算で 0.1 mmol）を加え、窒素下 50℃で 7 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（GC）分析を行なったところ、モノマーである B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンのピークが消失していることを確認した。また、GPC 分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 3000$  ( $M_w/M_n = 2.2$ ) であった。白金アルミナ触媒を含む反応液を ADVANTEC 社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニットで濾過し、ボラジン系樹脂組成物 1-2 を得た。

〈製造例 1-3〉

（ボラジン系樹脂組成物 1-3 の製造）

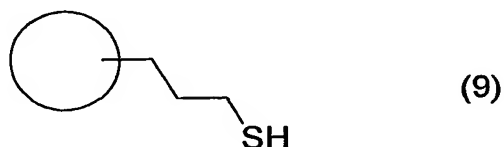
【0155】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン 0.50 mmol、p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン 0.50 mmol をエチルベンゼン 4 ml に溶解し、Polymer Journal、34、97-102（2002）に記載のポリマー担持白金触媒（Polymer-CH<sub>2</sub>SH/H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>）（白金換算で 0.01 mmol）を加え、窒素下 50℃で 5 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（GC）分析を行なったところ、モノマーである B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼンのピークが消失していることを確認した。また、GPC 分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 3800$  ( $M_w/M_n = 2.5$ ) であった。ポリマー担持白金触媒を含む反応液を ADVANTEC 社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニットで濾過し、ボラジン系樹脂組成物 1-3 を得た。

〈製造例 1-4〉

（ボラジン系樹脂組成物 1-4 の製造）

B, B', B''-トリス(1'-プロピニル)-N, N', N''-トリメチルボラジン 3.6 g (15 mmol)、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 3.6 g (15 mmol) をメシチレン 150 ml に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液(白金 2% 含有) 30  $\mu$ l を加え、窒素下 40°C で 1 日間攪拌した。そこへ白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液(白金 2% 含有) 30  $\mu$ l を追加し、窒素下 40°C で 1 日間攪拌した。続いて、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.36 g (1.5 mmol) を加え、窒素下 40°C で 1 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー(GC) 分析を行なったところ、モノマーである B, B', B''-トリス(1'-プロピニル)-N, N', N''-トリメチルボラジンと 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのピークが消失していることを確認した。また、GPC 分析から生成物の分子量(標準ポリスチレン基準)は、 $M_n = 11000$  ( $M_w/M_n = 2.9$ ) であった。

この反応液に式(9)のメタルスカベンジャー(3-メルカプトプロピル-官能基化シリカゲル、アルドリッチ社製) 1.0 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。その後、白金が吸着したメタルスカベンジャーを ADVANTEC 社製 PTFE メンブランフィルター上で濾過し、本発明のボラジン系樹脂組成物 1-4 を得た。



#### 〈製造例 1-5〉

(白金含有ボラジン系樹脂組成物 1-5 の製造)

【0156】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン 0.50 mmol、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン 0.50 mmol を

エチルベンゼン 8 m l に溶解し、均一系金属触媒の白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液（白金 2 % 含有） 1 5  $\mu$  l を加え、窒素下室温で 3 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（G C）分析を行なったところ、モノマーである B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼンのピークは消失していることを確認した。また、G P C 分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 4300$  ( $M_w/M_n = 2.5$ ) であった。この反応液をボラジン系樹脂組成物 5 とした。

〈実施例 1-1〉

（絶縁被膜 1-1 の製造）

【0157】 製造例 1-1 で得たボラジン系樹脂組成物 1-1 をフィルター濾過し、濾液を低抵抗率シリコンウェハ（基体；抵抗率  $< 10 \Omega \text{ cm}$ ）上に滴下してスピンコートした。次いで、このシリコンウェハを窒素雰囲気中ホットプレートで 200℃で 1 時間加熱した後、300℃で 30 分、400℃で 30 分間ベーキングして、本発明の絶縁被膜 1-1 を得た。

〈実施例 1-2〉

（絶縁被膜 1-2 の製造）

【0158】 ボラジン系樹脂組成物 1-1 の代わりに製造例 1-2 で得たボラジン系樹脂組成物 1-2 を用いたこと以外は実施例 1-1 と同様にして本発明の絶縁被膜 1-2 を得た。

〈実施例 1-3〉

（絶縁被膜 1-3 の製造）

【0159】 ボラジン系樹脂組成物 1-1 の代わりに製造例 1-3 で得たボラジン系樹脂組成物 1-3 を用いたこと以外は実施例 1-1 と同様にして本発明の絶縁被膜 1-3 を得た。

〈実施例 1-4〉

(絶縁被膜 1-4 の製造)

【0160】 ボラジン系樹脂組成物 1-1 の代わりに製造例 1-4 で得たボラジン系樹脂組成物 1-4 を用いたこと以外は実施例 1-1 と同様にして本発明の絶縁被膜 1-4 を得た。

〈比較例 1-1〉

(絶縁被膜 1-5 の製造)

【0161】 ボラジン系樹脂組成物 1-1 の代わりに製造例 1-5 で得たボラジン系樹脂組成物 5 を用いたこと以外は実施例 1-1 と同様にして絶縁被膜 1-5 を得た。

〈金属含有量測定〉

【0162】 ボラジン系樹脂組成物の金属含有量を、島津製作所製 AA-6650G を用いて原子吸光法により測定した。ボラジン系樹脂組成物 1-1 ～ 1-5 に含まれる白金濃度を表 1 に示す。

(表 1)

ボラジン系樹脂組成物	白金濃度 (ppm)
1-1 (製造例 1-1)	2
1-2 (製造例 1-2)	2
1-3 (製造例 1-3)	6
1-4 (製造例 1-4)	2
1-5 (製造例 1-5)	50

〈比誘電率測定〉

【0163】 各実施例及び比較例で得た各絶縁被膜の比誘電率を測定した。ここで、本発明における絶縁被膜の「比誘電率」とは、 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $40 \pm 10\%$  の雰囲気下で測定された値をいい、Al 金属と N 型低抵抗率基板 (Siウ

エハ)間の電荷容量の測定から求められる。

【0164】 具体的には、各実施例及び比較例で絶縁被膜を形成した後、絶縁被膜上に、真空蒸着装置でAl金属を直径2mmの円で、厚さ約0.1 $\mu$ mになるように真空蒸着する。これにより、絶縁被膜がAl金属と低抵抗率基板との間に配置された構造が形成される。次に、この構造体の電荷容量を、LFインピーダンスアナライザー（横河電機社製：HP4192A）に誘電体テスト・フィクスチャー（横河電機製：HP16451B）を接続した装置を用い、使用周波数1MHzにて測定した。

【0165】 そして、電荷容量の測定値を下記式；

絶縁被膜の比誘電率 =  $3.597 \times 10^{-2} \times \text{電荷容量 (pF)} \times \text{絶縁被膜の膜厚} (\mu\text{m})$ 、

に代入し、絶縁被膜の比誘電率を算出した。なお、絶縁被膜の膜厚としては、ガートナー製のエリプソメーターL116Bで測定した値を用いた。

〈リーク電流測定〉

【0166】 比誘電率を測定した各ウェハを用い、リーク電流測定装置を使用してリーク電流を測定した。

〈ヤング率測定〉

【0167】 各絶縁被膜に対して、MTS社製のナノインデントーDCMを用い、膜強度の指標としてヤング率を測定した。

【0168】 絶縁被膜1-1～1-5の比誘電率、リーク電流、及びヤング率の測定結果を表2に示す。

(表2)

絶縁被膜	比誘電率(—)	リーク電流(A/cm <sup>2</sup> )	ヤング率(GPa)
1-1 (実施例1-1)	2.1	$1 \times 10^{-9}$	8
1-2 (実施例1-2)	2.1	$1 \times 10^{-9}$	9
1-3 (実施例1-3)	2.2	$2 \times 10^{-9}$	9
1-4 (実施例1-4)	2.3	$1 \times 10^{-9}$	7
1-5 (比較例1-1)	2.7	$1 \times 10^{-7}$	9

### 〈実施例2-1〉

#### (シロキサン樹脂組成物2-1の製造)

【0169】 テトラエトキシシラン132.3gとメチルトリエトキシシラン65.1gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル(PGP)335.94gに溶解させた溶液中に、70%硝酸0.92gを溶解させた水65.8gを攪拌下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、メタクリル酸メチルポリマーの重合体溶液22.9gを添加し、減圧下、温浴中で生成エタノールを留去して630gのシロキサン樹脂組成物2-1を得た。

#### (ボラジン系樹脂組成物2-1の製造)

【0170】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン0.50mmol、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン0.50mmolをエチルベンゼン4mlに溶解し、5%白金アルミナ(白金換算で0.1mmol)を加え、窒素下室温で7日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー(GC)分析を行なったところ、モノマーであるB, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンとp-ビス(ジメチルシリル)



ベンゼンのピークが消失していることを確認した。また、GPC分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 2500$  ( $M_w/M_n = 2.0$ )であった。白金アルミナ触媒を含む反応液をADVANTEC社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニットで濾過し、ボラジン系樹脂組成物2-1を得た。

（複合絶縁被膜2-1の形成）

【0171】 まず、シロキサン樹脂組成物をフィルタ濾過し、これを低抵抗率シリコンウェハ（抵抗率 $<10\ \Omega\text{cm}$ ）上に回転数 $2000\text{rpm}/30$ 秒で回転塗布した。その後、 $150^\circ\text{C}/1$ 分 $+250^\circ\text{C}/1$ 分かけて溶媒を除去し、第1の絶縁被膜を形成した。次いで、その上にボラジン系樹脂組成物を回転数 $1000\text{rpm}/30$ 秒で回転塗布した。その後、 $200^\circ\text{C}/10$ 分かけて溶媒を除去し、第2の絶縁被膜を形成した。さらに、 $\text{O}_2$ 濃度が $100\text{ppm}$ 前後にコントロールされている石英チューブ炉で $400^\circ\text{C}/30$ 分間かけて両絶縁被膜を最終硬化し、本発明の複合絶縁被膜2-1を得た。

〈実施例2-2〉

（シロキサン樹脂組成物2-2の製造）

【0172】 テトラエトキシシラン132.3gとメチルトリエトキシシラン65.1gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル（PGP）335.94gに溶解させた溶液中に、70%硝酸0.92gを溶解させた水65.8gを攪拌下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、メタクリル酸メチルポリマーの重合体溶液22.9gを添加し、減圧下、温浴中で生成エタノールを留去して630gのシロキサン樹脂組成物2-2を得た。

（ボラジン系樹脂組成物2-2の製造）

【0173】 B, B', B''-トリス（1'-プロピニル）-N, N', N''-トリメチルボラジン3.6g（ $15\text{mmol}$ ）、1, 3, 5, 7-テトラメチルシ

クロテトラシロキサン 3.6 g (15 mmol) をメシチレン 150 ml に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液（白金 2% 含有）30  $\mu$  l を加え、窒素下 40 °C で 1 日間攪拌した。そこへ白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液（白金 2% 含有）30  $\mu$  l を追加し、窒素下 40 °C で 1 日間攪拌した。続いて、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.36 g (1.5 mmol) を加え、窒素下 40 °C で 1 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（GC）分析を行なったところ、モノマーである B, B', B''-トリス（1'-プロピニル）-N, N', N''-トリメチルボラジンと 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのピークが消失していることを確認した。また、GPC 分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 11000$  ( $M_w/M_n = 2.9$ ) であった。

【0174】 この反応液に上記式（9）のメタルスカベンジャー（3-メルカプトプロピル-官能基化シリカゲル、アルドリッチ社製）1.0 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。その後、白金が吸着したメタルスカベンジャーを ADVANTEC 社製 PTFE メンブランフィルター上で濾過し、ボラジン系樹脂組成物 2-2 を得た。

（複合絶縁被膜 2-2 の形成）

【0175】 まず、シロキサン樹脂組成物 2-2 をフィルタ濾過し、これを低抵抗率シリコンウェハ（抵抗率 < 10  $\Omega$  cm）上に回転数 2000 rpm / 30 秒で回転塗布した。その後、150 °C / 1 分 + 250 °C / 1 分かけて溶媒を除去し、第 1 の絶縁被膜を形成した。次いで、その上にボラジン系樹脂組成物 2-2 を回転数 1000 rpm / 30 秒で回転塗布した。その後、200 °C / 10 分かけて溶媒を除去し、第 2 の絶縁被膜を形成した。さらに、O<sub>2</sub> 濃度が 100 ppm 前後にコントロールされている石英チューブ炉で 400 °C / 30 分間かけて両絶縁被膜を最終硬化し、本発明の複合絶縁被膜 2-2 を得た。

〈比較例 2-1〉

【0176】 実施例 2-1 で製造したシロキサン樹脂組成物をフィルタ濾過し、回転数 2000 rpm / 30 秒回転塗布した。回転塗布後、150℃ / 1 分 + 250℃ / 1 分かけて溶媒を除去して被膜を形成した。次いで、O<sub>2</sub>濃度が 100 ppm 前後にコントロールされている石英チューブ炉で 400℃ / 30 分間かけてその被膜を最終硬化し、単層から成る比較例の絶縁被膜 2-3 とした。

〈比誘電率測定〉

【0177】 実施例 2-1 及び 2 で得た複合絶縁被膜 2-1 及び 2-2、及び比較例 2-1 で得た絶縁被膜 2-3 の比誘電率を測定した。ここで、「比誘電率」の定義及び求め方、絶縁被膜の膜厚の測定法は上記と同様である。

〈ヤング率測定〉

【0178】 各絶縁被膜に対して、上記と同様にして、膜強度の指標としてヤング率を測定した。

〈CMP 耐性の評価〉

【0179】 各絶縁皮膜上に CVD 法で P-TEOS 膜を 0.1 μm 積層した後、スパッタ法で成膜される Ta 金属 0.03 μm、Cu 金属 0.2 μm を積層した。次いで、各絶縁被膜に対し、通常はこの絶縁被膜が研磨されないと考えられる条件 (Cu のみが研磨される条件) で CMP による研磨を実施した。このとき、スラリーとして日立化成工業社製の HS-C430 を用い、付加荷重を 400 gf / cm<sup>2</sup> で 1 分間研磨を行った。この CMP 条件は、Cu のみが研磨される条件での研磨であるため、研磨後の被膜表面に Ta 金属が残存している場合、膜間の界面剥離が起こっていないことを示している。そこで、Ta 金属表面が全面に認められた場合を '○'、膜間の界面剥離が生じていたか又は膜強度不足で生じる凝集破壊が見られた場合を '×' と判定した。

【0180】 表 3 に、複合絶縁被膜 2-1 及び 2-2、絶縁被膜 2-3 の比誘電率、ヤング率、及び CMP 耐性の評価結果をまとめて示す。

(表 3)

	比誘電率 (-)	ヤング率 (GPa)	CMP耐性
複合絶縁被膜 2-1 (実施例 2-1)	2.4	9	○
複合絶縁被膜 2-2 (実施例 2-2)	2.3	8	○
絶縁被膜 2-3 (比較例 2-1)	2.4	7	×

## 〈実施例 3-1〉

(ボラジン系樹脂組成物 3-1 の製造)

【0181】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン 0.1 g (0.50 mmol)、p-ビス (ジメチルシリル) ベンゼン 0.1 g (0.50 mmol) をエチルベンゼン 4 ml に溶解し、化合物系担体に触媒を担持させた担持触媒である 5%白金/アルミナ 0.4 g (白金換算で 0.1 mmol) を加え、窒素下 50℃で 7 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析を行ったところ、モノマーである B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと p-ビス (ジメチルシリル) ベンゼンのピークがほぼ消失していることを確認された。

【0182】 図 3 は、この重合開始直後の反応液のガスクロマトグラムを示すグラフであり、図 4 は、重合開始から 3 日間攪拌後の反応液のガスクロマトグラムを示すグラフである。図 3 における「a」は、p-ビス (ジメチルシリル) ベンゼンに対応するピークであり、図 3 及び 4 における「b」は、B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンに対応するピークである。

【0183】 また、GPC 分析から生成物の分子量 (標準ポリスチレン基準) は、 $M_n = 2500$  ( $M_w/M_n = 2.0$ ) であった。図 5 は、得られた重合体

のGPCチャートを示すグラフである。白金／アルミナ触媒を含む反応液をADVANTEC社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニット（フィルターの平均孔径：0.5  $\mu$ m）で濾過し、ボラジン系樹脂組成物3-1を得た。

〈実施例3-2〉

（ボラジン系樹脂組成物3-2の製造）

【0184】 B, B', B''-トリエチル-N, N', N''-トリメチルボラジン0.1 g (0.50 mmol)、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン0.12 g (0.50 mmol) をエチルベンゼン4 ml に溶解し、化合物系担体に触媒を担持させた担持触媒である5%白金／アルミナ0.4 g（白金換算で0.1 mmol）を加え、窒素下50℃で7日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（GC）分析を行ったところ、モノマーであるB, B', B''-トリエチル-N, N', N''-トリメチルボラジンのピークがほぼ消失していることを確認した。また、GPC分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 3000$  ( $M_w/M_n = 2.2$ ) であった。白金／アルミナ触媒を含む反応液をADVANTEC社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニット（フィルターの平均孔径：0.5  $\mu$ m）で濾過し、ボラジン系樹脂組成物3-2を得た。

〈実施例3-3〉

（ボラジン系樹脂組成物3-3の製造）

【0185】 化合物系担体に触媒を担持させた担持触媒として、Polymer Journal、34、97-102（2002）に記載のポリマー担持白金触媒（Polymer-CH<sub>2</sub>SH/H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>）（白金換算で0.01 mmol）を用いた以外は実施例3-1と同様の方法でボラジン系樹脂組成物3-3を得た。

〈実施例3-4〉

【0186】 固体触媒として、炭素系担体に触媒を担持させた触媒である白金

炭素触媒を用いた以外は実施例 3-1 と同様の方法でボラジン系樹脂組成物を得たが、ADVANTEC 社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニット（フィルターの平均孔径： $0.5\ \mu\text{m}$ ）による濾過では、濾液に白金炭素触媒の残留が認められたので、フィルターの平均孔径を $0.2\ \mu\text{m}$ として上記ユニットにより再濾過を行い、ボラジン系樹脂組成物 3-4 を得た。

〈比較例 3-1〉

（ボラジン系樹脂組成物 3-5 の製造）

【0187】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン  $0.50\text{mmol}$ 、p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン  $0.50\text{mmol}$  をエチルベンゼン  $8\text{ml}$  に溶解し、均一系金属触媒の白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液（白金 2% 含有） $10\ \mu\text{l}$  を加え、窒素下室温で 3 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（GC）分析を行なったところ、モノマーである B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼンのピークは消失していることを確認した。また、GPC 分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 4300$  ( $M_w/M_n = 2.5$ ) であった。この反応液をボラジン系樹脂組成物 3-5 とした。

〈実施例 3-5〉

（絶縁被膜 3-1 の製造）

【0188】 実施例 3-1 で得たボラジン系樹脂組成物 3-1 をフィルター濾過し、濾液を低抵抗率シリコンウェハ（基体；抵抗率  $< 10\ \Omega\text{cm}$ ）上に滴下してスピンコートした。次いで、このシリコンウェハを窒素雰囲気中ホットプレートで  $200^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱した後、 $300^\circ\text{C}$  で 30 分、 $400^\circ\text{C}$  で 30 分間ベーキングして、本発明の絶縁被膜 3-1 を得た。

〈実施例 3-6〉

（絶縁被膜 3-2 の製造）

【0189】 ボラジン系樹脂組成物 3-1 の代わりに実施例 3-2 で得たボラジン系樹脂組成物 3-2 を用いたこと以外は実施例 3-5 と同様にして本発明の絶縁被膜 3-2 を得た。

〈実施例 3-7〉

(絶縁被膜 3-3 の製造)

【0190】 ボラジン系樹脂組成物 3-1 の代わりに実施例 3-3 で得たボラジン系樹脂組成物 3-3 を用いたこと以外は実施例 3-5 と同様にして本発明の絶縁被膜 3-3 を得た。

〈実施例 3-8〉

(絶縁被膜 3-4 の製造)

【0191】 ボラジン系樹脂組成物 3-1 の代わりに実施例 3-4 で得たボラジン系樹脂組成物 3-4 を用いたこと以外は実施例 3-5 と同様にして本発明の絶縁被膜 3-4 を得た。

〈比較例 3-2〉

(絶縁被膜 3-5 の製造)

【0192】 ボラジン系樹脂組成物 3-1 の代わりに比較例 3-1 で得たボラジン系樹脂組成物 3-5 を用いたこと以外は実施例 3-5 と同様にして絶縁被膜 3-5 を得た。

〈実施例 3-9〉

(ボラジン系樹脂組成物 3-6 の製造)

【0193】 B, B', B''-トリス(1'-プロピニル)-N, N', N''-トリメチルボラジン 0.1 g (0.50 mmol)、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.12 g (0.50 mmol) をエチルベンゼン 4 ml に溶解し、化合物系担体に触媒を担持させた担持触媒である 5%白金/アルミナ 0.4 g (白金換算で 0.1 mmol) を加え、窒素下 50℃で 7 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析を行った

ところ、モノマーであるB、B'、B''-トリス(1'-プロピニル)-N、N'、N''-トリメチルボラジンおよび1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのピークがほぼ消失していることを確認した。また、GPC分析から生成物の分子量(標準ポリスチレン基準)は、 $M_n = 7000$  ( $M_w/M_n = 5.0$ )であった。白金/アルミナ触媒を含む反応液をADVANTEC社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニット(フィルターの平均孔径:  $0.5 \mu m$ )で濾過し、ボラジン系樹脂組成物3-6を得た。

〈実施例3-10〉

(絶縁被膜3-6の製造)

ボラジン系樹脂組成物3-1の代わりに実施例3-9で得たボラジン系樹脂組成物3-6を用いたこと以外は実施例3-5と同様にして本発明の絶縁被膜3-6を得た。

〈比誘電率測定〉

【0194】 各実施例及び各比較例で得た各絶縁被膜の比誘電率を測定した。ここで、「比誘電率」の定義及び求め方、絶縁被膜の膜厚の測定法は上記と同様である。

【0195】 表4にボラジン系樹脂組成物3-1~3-3及び3-5、3-6の白金含有量を示す。この白金含有量は、一定量試料を酸分解し、セイコーインスツルメンツ製SPQ9000型ICP-MSにより測定した。また、表5に、絶縁被膜3-1~3-3及び3-5、3-6の比誘電率、及びリーク電流値の測定結果を示す。

(表4)



樹脂組成物	白金濃度 (ppm)
3-1 (実施例 3-1)	2
3-2 (実施例 3-2)	1
3-3 (実施例 3-3)	5
3-5 (比較例 3-1)	34
3-6 (実施例 3-9)	1

(表 5)

絶縁皮膜	比誘電率 (ー)	リーク電流 ( $A/cm^2$ )
3-1 (実施例 3-5)	2.1	$1 \times 10^{-10}$
3-2 (実施例 3-6)	2.1	$1 \times 10^{-10}$
3-3 (実施例 3-7)	2.2	$2 \times 10^{-10}$
3-5 (比較例 3-2)	2.5	$8 \times 10^{-10}$
3-6 (実施例 3-10)	2.2	$2 \times 10^{-10}$

【0196】 表4より、重合触媒として担持触媒を用いたボラジン系樹脂組成物3-1～3-3及び3-6の金属不純物（白金）含有量は、未処理のもの（比較例で得たボラジン系樹脂組成物3-5）に比して格段に低減されていることが確認された。また、表5より、金属性不純物含有量が低いボラジン系樹脂組成物3-1～3-3及び3-6でそれぞれ形成した絶縁被膜3-1～3-3及び3-6の比誘電率及びリーク電流は、ボラジン系樹脂組成物3-5で形成した絶縁被膜3-5に比して十分に低減されていることが判明した。

〈実施例 4-1〉

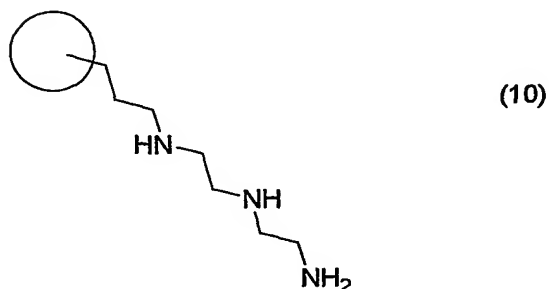
（ボラジン系樹脂組成物 4-1 の製造）

【0197】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジ

ン0.1g (0.50mmol)、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン0.1g (0.50mmol)をエチルベンゼン8mlに溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン(白金2%含有)10 $\mu$ lを加え、窒素下室温で3日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー(GC)分析を行ったところ、モノマーであるB, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンのピークが殆ど消失し、また、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンのピークが消失していることが確認された。

【0198】 図6は、この重合開始直後の反応液のガスクロマトグラムを示すグラフであり、図7は、重合開始から3日間攪拌後の反応液のガスクロマトグラムを示すグラフである。図6における「a」は、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンに対応するピークであり、図6及び7における「b」は、B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンに対応するピークである。

【0199】 また、GPC分析から生成物の分子量(標準ポリスチレン基準)は、 $M_n=4300$  ( $M_w/M_n=2.5$ )であった。図8は、得られた重合体のGPCチャートを示すグラフである。次に、この反応液に下記式(10)で表されるメタルスカベンジャー(3-(ジエチレントリアミノ)プロピル-官能基化シリカゲル、アルドリッチ社製)0.2gを加え、室温で2時間攪拌した。その後、白金が吸着したメタルスカベンジャーをADVANTEC社製ディスクザブルメンブランフィルターユニットで濾過し、本発明のボラジン系樹脂組成物4-1を得た。



### 〈実施例 4-2〉

#### (ボラジン系樹脂組成物 4-2 の製造)

【0200】 実施例 4-1 と同様にして、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン触媒存在下、B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジンと p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼンを重合した。この反応液に上記式（9）で表されるメタルスカベンジャー（3-メルカプトプロピル-官能基化シリカゲル、アルドリッチ社製）0.2 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。その後、白金が吸着したメタルスカベンジャーを ADVANTEC 社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニットで濾過し、本発明のボラジン系樹脂組成物 4-2 を得た。

### 〈実施例 4-3〉

#### (ボラジン系樹脂組成物 4-3 の製造)

【0201】 B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジン 0.1 g（0.50 mmol）、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.12 g（0.50 mmol）をエチルベンゼン 8 ml に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液（白金 2% 含有）10  $\mu$ l を加え、窒素下室温で 3 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（GC）分析を行ったところ、モノマーである B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジンと 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのピークが消失していることが確認された。

【0202】 また、GPC 分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 4500$ （ $M_w/M_n = 2.6$ ）であった。次に、この反応液に上記式（8）で表されるメタルスカベンジャー（3-（ジエチレントリアミノ）プロピル-官能基化シリカゲル、アルドリッチ社製）0.2 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。その後、白金が吸着したメタルスカベンジャーを ADVANTEC 社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニットで濾過し、本発明のボラジン

系樹脂組成物 4-3 を得た。

〈実施例 4-4〉

(ボラジン系樹脂組成物 4-4 の製造)

【0203】 実施例 4-1 と同様にして、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン触媒存在下、B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを重合した。この反応液に上記式 (9) のメタルスカベンジャー (3-メルカプトプロピル-官能基化シリカゲル、アルドリッチ社製) 0.2 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。その後、白金が吸着したメタルスカベンジャーを ADVANTEC 社製ディスポーザブルメンブレンフィルターユニットで濾過し、本発明のボラジン系樹脂組成物 4-4 を得た。

〈実施例 4-5〉

(ボラジン系樹脂組成物 4-5 の製造)

【0204】 B, B', B''-トリス (1'-プロピニル) -N, N', N''-トリメチルボラジン 3.6 g (15 mmol)、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 3.6 g (15 mmol) をメシチレン 150 ml に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液 (白金 2% 含有) 30  $\mu$ l を加え、窒素下 40°C で 1 日間攪拌した。そこへ白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液 (白金 2% 含有) 30  $\mu$ l を追加し、窒素下 40°C で 1 日間攪拌した。続いて、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.36 g (1.5 mmol) を加え、窒素下 40°C で 1 日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析を行なったところ、モノマーである B, B', B''-トリス (1'-プロピニル) -N, N', N''-トリメチルボラジンと 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのピークが消失していることを確認した。

【0205】 図 9 は、得られた重合体の GPC チャートを示すグラフである。

GPC分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 11000$  ( $M_w/M_n = 2.9$ ) であった。

この反応液に上記式（9）のメタルスカベンジャー（3-メルカプトプロピル-官能基化シリカゲル、アルドリッチ社製）1.0 gを加え、室温で2時間攪拌した。その後、白金が吸着したメタルスカベンジャーをADVANTEC社製PTFEメンブランフィルター上で濾過し、本発明のボラジン系樹脂組成物4-5を得た。

〈比較例4-1〉

（ボラジン系樹脂組成物4-6の製造）

【0206】 B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジン0.1 g (0.50 mmol)、p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン0.1 g (0.50 mmol) をエチルベンゼン8 mlに溶解し、均一系金属触媒の白金ジビニルテトラメチルジシロキサン（白金2%含有）10  $\mu$  lを加え、窒素下室温で3日間攪拌した。この反応液をボラジン系樹脂組成物4-6とした。

〈比較例4-2〉

（ボラジン系樹脂組成物4-7の製造）

【0207】 B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジン0.1 g (0.50 mmol)、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン0.12 g (0.50 mmol) をエチルベンゼン8 mlに溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液（白金2%含有）10  $\mu$  lを加え、窒素下室温で3日間攪拌した。この反応液をボラジン系樹脂組成物4-7とした。

〈比較例4-3〉

（ボラジン系樹脂組成物4-8の製造）

【0208】 B, B', B"-トリス（1'-プロピニル）-N, N', N"-

トリメチルボラジン 1.2 g (5 mmol)、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 1.2 g (5 mmol) をメシチレン 50 ml に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液 (白金 2% 含有) 10  $\mu$  l を加え、窒素下 40°C で 1 日間攪拌した。そこへ白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液 (白金 2% 含有) 10  $\mu$  l を追加し、窒素下 40°C で 1 日間攪拌した。続いて、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.12 g (0.5 mmol) を加え、窒素下 40°C で 1 日間攪拌した。この反応液をボラジン系樹脂組成物 4-8 とした。

〈実施例 4-6〉

(絶縁被膜 4-1 の製造)

【0209】 実施例 4-1 で得たボラジン系樹脂組成物 4-1 をフィルター濾過し、濾液を低抵抗率シリコンウェハ (基体; 抵抗率 < 10  $\Omega$  cm) 上に滴下してスピンコートした。次いで、このシリコンウェハを窒素雰囲気中ホットプレートで 200°C で 1 時間加熱した後、300°C で 30 分、400°C で 30 分間ベーキングして、本発明の絶縁被膜 4-1 を得た。

〈実施例 4-7〉

(絶縁被膜 4-2 の製造)

【0210】 ボラジン系樹脂組成物 4-1 の代わりに実施例 4-2 で得たボラジン系樹脂組成物 4-2 を用いたこと以外は実施例 4-6 と同様にして本発明の絶縁被膜 4-2 を得た。

〈実施例 4-8〉

(絶縁被膜 4-3 の製造)

【0211】 ボラジン系樹脂組成物 4-1 の代わりに実施例 4-3 で得たボラジン系樹脂組成物 4-3 を用いたこと以外は実施例 4-6 と同様にして本発明の絶縁被膜 4-3 を得た。

〈実施例 4-9〉

(絶縁被膜 4-4 の製造)

【0212】 ボラジン系樹脂組成物 4-1 の代わりに実施例 4-4 で得たボラジン系樹脂組成物 4-4 を用いたこと以外は実施例 4-6 と同様にして本発明の絶縁被膜 4-4 を得た。

〈実施例 4-10〉

(絶縁被膜 4-5 の製造)

【0213】 ボラジン系樹脂組成物 4-1 の代わりに実施例 4-5 で得たボラジン系樹脂組成物 4-5 を用いたこと以外は実施例 4-6 と同様にして本発明の絶縁被膜 4-5 を得た。

〈比較例 4-4〉

(絶縁被膜 4-6 の製造)

【0214】 ボラジン系樹脂組成物 4-1 の代わりに比較例 4-1 で得たボラジン系樹脂組成物 4-6 を用いたこと以外は実施例 4-6 と同様にして絶縁被膜 4-6 を得た。

〈比較例 4-5〉

(絶縁被膜 4-7 の製造)

【0215】 ボラジン系樹脂組成物 4-1 の代わりに比較例 4-2 で得たボラジン系樹脂組成物 4-7 を用いたこと以外は実施例 4-6 と同様にして絶縁被膜 4-7 を得た。

〈比較例 4-6〉

(絶縁被膜 4-8 の製造)

【0216】 ボラジン系樹脂組成物 4-1 の代わりに比較例 4-3 で得たボラジン系樹脂組成物 4-8 を用いたこと以外は実施例 4-6 と同様にして絶縁被膜 4-8 を得た。

〈比誘電率測定〉

【0217】 各実施例及び各比較例で得た各絶縁被膜の比誘電率を測定した。

ここで、「比誘電率」の定義及び求め方、絶縁被膜の膜厚の測定法は上記と同様である。

【0218】 表6にボラジン系樹脂組成物4-1～4-8の白金含有量を示す。この白金含有量は、一定量試料を酸分解し、セイコーインスツルメンツ製SPQ9000型ICP-MSにより測定した。また、表7に、絶縁被膜4-1～4-8の比誘電率、及びリーク電流値の測定結果を示す。

(表6)

ボラジン系樹脂組成物	白金濃度 (ppm)
4-1 (実施例4-1)	5
4-2 (実施例4-2)	3
4-3 (実施例4-3)	5
4-4 (実施例4-4)	4
4-5 (実施例4-5)	2
4-6 (比較例4-1)	31
4-7 (比較例4-2)	33
4-8 (比較例4-3)	32



(表 7)

絶縁皮膜	比誘電率 (—)	リーク電流 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
4-1 (実施例 4-6)	2.3	$3 \times 10^{-10}$
4-2 (実施例 4-7)	2.2	$2 \times 10^{-10}$
4-3 (実施例 4-8)	2.3	$3 \times 10^{-10}$
4-4 (実施例 4-9)	2.2	$2 \times 10^{-10}$
4-5 (実施例 4-10)	2.3	$1 \times 10^{-10}$
4-6 (比較例 4-4)	2.5	$8 \times 10^{-10}$
4-7 (比較例 4-5)	2.6	$9 \times 10^{-10}$
4-8 (比較例 4-6)	2.5	$9 \times 10^{-10}$

【0219】 表 6 より、重合後にメタルスカベンジャー処理を施したボラジン系樹脂組成物 4-1～4-5 の白金含有量は、未処理のもの（比較例で得たボラジン系樹脂組成物 4-6～4-8）に比して格段に低減されていることが確認された。また、表 7 より、金属性不純物含有量が低いボラジン系樹脂組成物 4-1～4-5 でそれぞれ形成した絶縁被膜被膜 1～5 の比誘電率及びリーク電流は、ボラジン系樹脂組成物 4-6～4-8 でそれぞれ形成した絶縁被膜 4-6～4-8 に比して十分に低減されていることが判明した。

#### 産業上の利用可能性

【0220】 本発明の絶縁被膜 A によれば、誘電率が十分に小さくされるので電気特性に優れると共に、ポーラス化による低誘電率化を要しないので機械強度を十分に高めることができる。また、本発明の電子部品 A によれば、本発明の絶縁被膜を備えることにより、配線遅延を有効に防止できると共に機械強度に優れ且つ信頼性を向上させることができる。

【0221】 本発明の複合絶縁被膜及び電子部品 B によれば、シロキサン樹脂

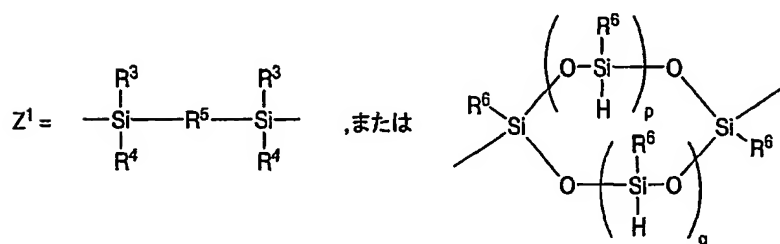
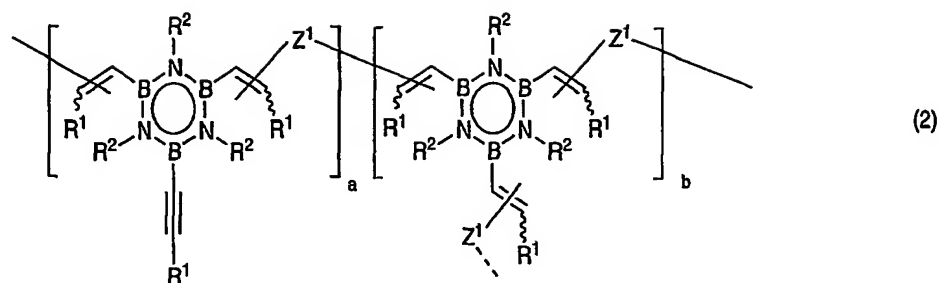
を含有して成る第1の絶縁被膜上に、分子構造中にボラジン骨格を有する化合物を含有して成る第2の絶縁被膜が形成されているので、十分な低誘電率化が可能であり、しかも機械強度を高めることができ且つ上層膜との接着性を格段に高めることができ、CMP等の研磨に対する耐剥離性（CMP耐性）を向上できる。

【0222】 本発明の第1及び第2のボラジン系樹脂の製造方法、ボラジン系樹脂並びにボラジン系樹脂組成物によれば、金属性不純物が少なくリーク電流の発生を十分に抑制できる絶縁被膜を形成できる。また、第1及び第2のボラジン系樹脂の製造方法に基づく本発明の絶縁被膜及びその製造方法によれば、リーク電流の発生を十分に抑制できると共に、耐熱性等の諸特性を向上できる。さらに、本発明の電子部品Cによれば、リーク電流の発生を十分に抑制して特性の低下及び劣化を十分に防止できる。

## 請求の範囲

1. 分子構造中にボラジン骨格を有する化合物を含有して成り、比誘電率が
2. 6以下であり、ヤング率が5 G P a以上であり、且つ、リーク電流が $1 \times 10^{-8} \text{ A} / \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする絶縁被膜。
2. 金属不純物含有量が30 p p m以下のボラジン系樹脂組成物から形成されて成る、請求項1記載の絶縁被膜。
3. 導電層が設けられた基体と、該基体上に設けられており且つ請求項1又は2に記載の絶縁被膜から成る層間絶縁膜と、を備える電子部品。
4. シロキサン樹脂を含有して成る第1の絶縁被膜と、  
前記第1の絶縁被膜上に形成されており且つ分子構造中にボラジン骨格を有する化合物を含有して成る第2の絶縁被膜と、を備える複合絶縁被膜。
5. 前記第1の絶縁被膜が、下記式(1)；  

$$\text{X}^1_n \text{Si} \text{X}^2_{4-n} \cdots (1)、$$
(式中、 $\text{X}^1$ は、H原子若しくはF原子、又はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子若しくはTi原子を含む基、又は炭素数1～20の有機基を示し、 $\text{X}^2$ は加水分解性基を示し、 $n$ は0～2の整数を示し、 $n$ が2のとき、各 $\text{X}^1$ は同一でも異なってもよく、 $n$ が0～2のとき、各 $\text{X}^2$ は同一でも異なってもよい)、で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂を含むシロキサン樹脂組成物から成るものである、請求項4記載の複合絶縁皮膜。
6. 前記分子構造中にボラジン骨格を有する化合物が、下記式(2)；



(式中、 $R^1$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $R^2$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $R^3$  及び $R^4$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基及び水素原子の中から選ばれる同一又は異なる 1 価の基を示し、 $R^5$  は置換若しくは未置換の芳香族の 2 価の基、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基、又は酸素原子を示し、 $R^6$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $a$  は正の整数を示し、 $b$  は 0 又は正の整数を示し、 $p$  は 0 又は正の整数を示し、 $q$  は 0 又は正の整数を示す。)、で表される繰り返し単位を有するものである、請求項 4 又は 5 に記載の複合絶縁被膜。

7. 基体上に設けられた請求項4～6のいずれか一項に記載の複合絶縁被膜を備える電子部品。

8. 主鎖又は側鎖にボラジン骨格を有する重合体であるボラジン系樹脂を製造する方法であって、

B, B', B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とを、固体触媒の存在下に重合させる第1の工程と、

前記第1の工程を実施した後に、前記固体触媒を除去する第2の工程と、

を備えるボラジン系樹脂の製造方法。

9. 前記固体触媒は、化合物系担体に触媒を担持させた担持触媒である、請求項8記載のボラジン系樹脂の製造方法。

10. 主鎖又は側鎖にボラジン骨格を有する重合体であるボラジン系樹脂を製造する方法であって、

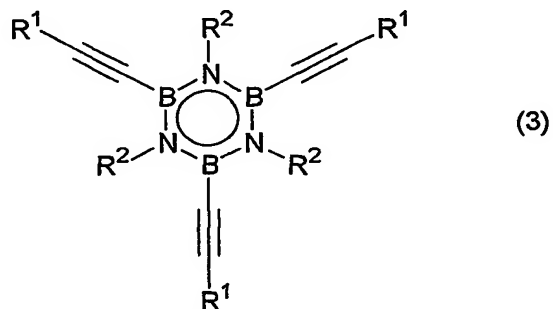
B, B', B''-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とを、重合溶媒中で金属触媒の存在下に重合させる第1の工程と、

前記第1の工程における重合系に不溶であり、且つ、前記金属触媒由来の金属成分を吸着する粒子状のスキャベンジャーを前記第1の工程を実施した後の重合系に添加する第2の工程と、

前記第2の工程を実施した後に、前記金属成分を吸着した前記スキャベンジャーを濾別する第3の工程と、

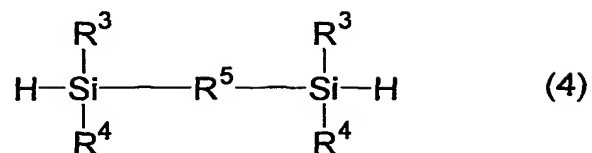
を備えるボラジン系樹脂の製造方法。

11. 前記B, B', B''-トリアルキニルボラジン類が、下記式(3)；

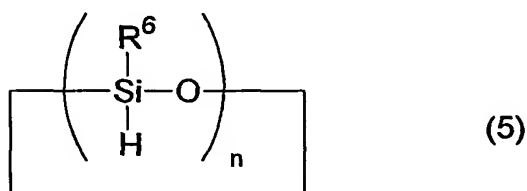


(式中、R<sup>1</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、R<sup>2</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示す)、  
で表されるものである、請求項8～10のいずれか一項に記載のボラジン系樹脂の製造方法。

12. 前記ヒドロシラン類が、下記式(4)；



(式中、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基及び水素原子の中から選ばれる同一又は異なる 1 価の基を示し、 $\text{R}^5$  は置換若しくは未置換の芳香族の 2 価の基、オキシポリ（ジメチルシロキシ）基、又は酸素原子を示す）、又は下記式（5）；



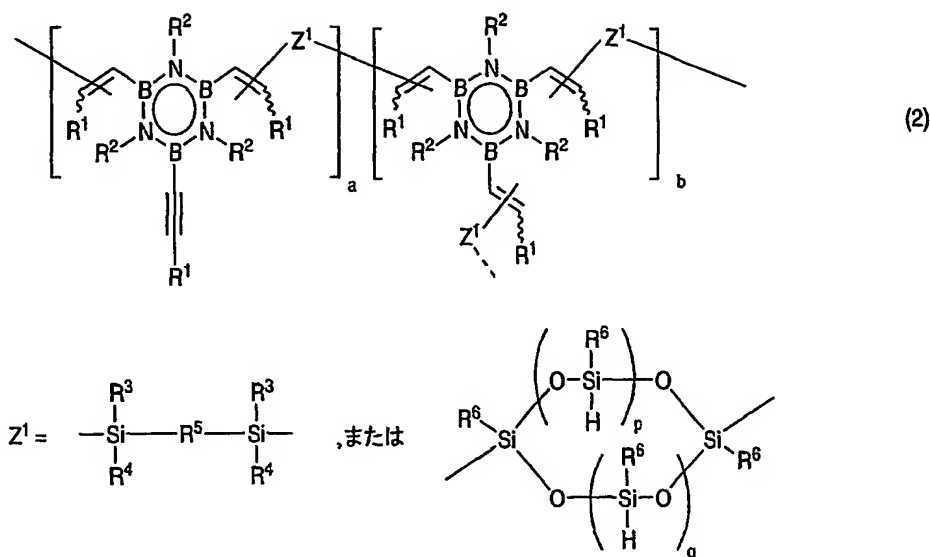
(式中、 $\text{R}^6$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $n$  は 2 以上の整数を示す。)、

で表されるものである、請求項 8～10 のいずれか一項に記載のボラジン系樹脂の製造方法。

13. 主鎖又は側鎖にボラジン骨格を有する重合体と、該重合体を溶解可能な溶剤とを含んでおり、固形分濃度が 0.5 質量%以上であり、且つ、金属不純物含有量が 30 ppm 以下である、ボラジン系樹脂組成物。

14. 前記重合体が請求項 8～12 のいずれか一項に記載のボラジン系樹脂の製造方法により製造されて成るボラジン系樹脂である、請求項 13 記載のボラジン系樹脂組成物。

15. 前記重合体が下記式（2）；



(式中、 $R^1$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $R^2$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $R^3$  及び  $R^4$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基及び水素原子の中から選ばれる同一又は異なる 1 価の基を示し、 $R^5$  は置換若しくは未置換の芳香族の 2 価の基、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基、又は酸素原子を示し、 $R^6$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、 $a$  は正の整数を示し、 $b$  は 0 又は正の整数を示し、 $p$  は 0 又は正の整数を示し、 $q$  は 0 又は正の整数を示す。)、  
で表される繰り返し単位を有するものである、請求項 13 又は 14 記載のボラジン系樹脂組成物。

16. 基体上に絶縁被膜を形成する方法であって、

請求項 13～15 のいずれか一項に記載のボラジン系樹脂組成物を基体上に塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜を乾燥せしめる、絶縁被膜の形成方法。

17. 基体上に設けられており、請求項 16 記載の絶縁被膜の形成方法により形成されて成る絶縁被膜。

18. 前記絶縁被膜は、前記基体上に設けられた複数の導電性層のうち互い

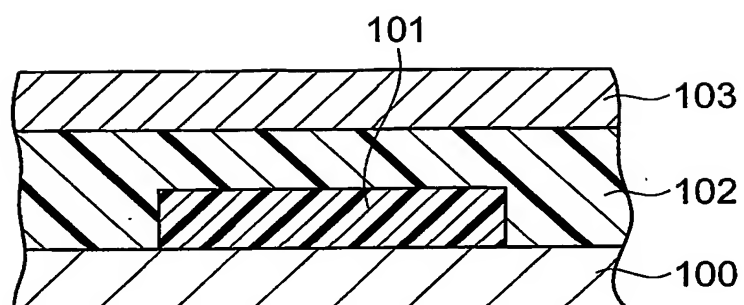
に隣設された導電性層の間に形成されたものである、請求項 17 記載の絶縁被膜。

19. 請求項 17 又は 18 に記載の絶縁被膜が形成されて成る電子部品。

20. 請求項 8 ～ 12 のいずれか一項に記載のボラジン系樹脂の製造方法で製造されるボラジン系樹脂。



**图 1**



**図2**

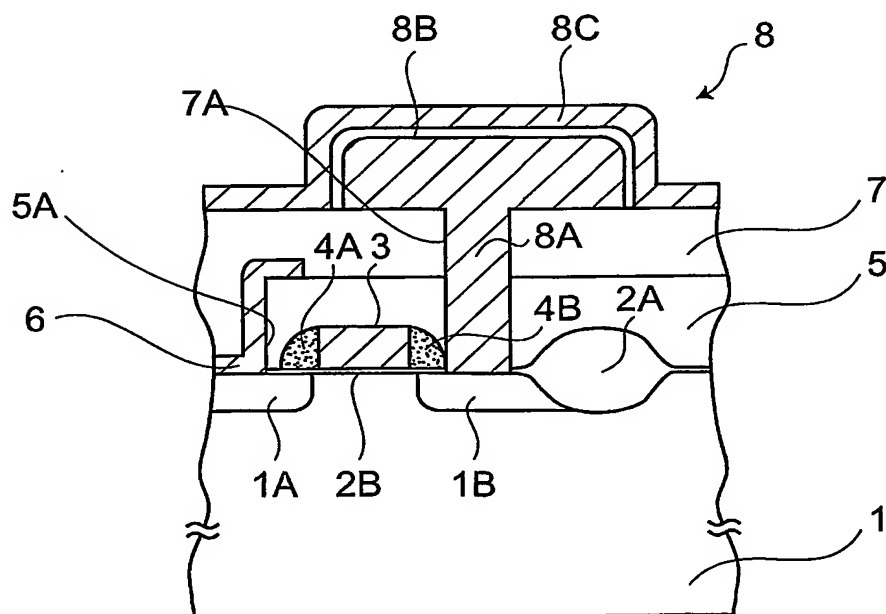


図3

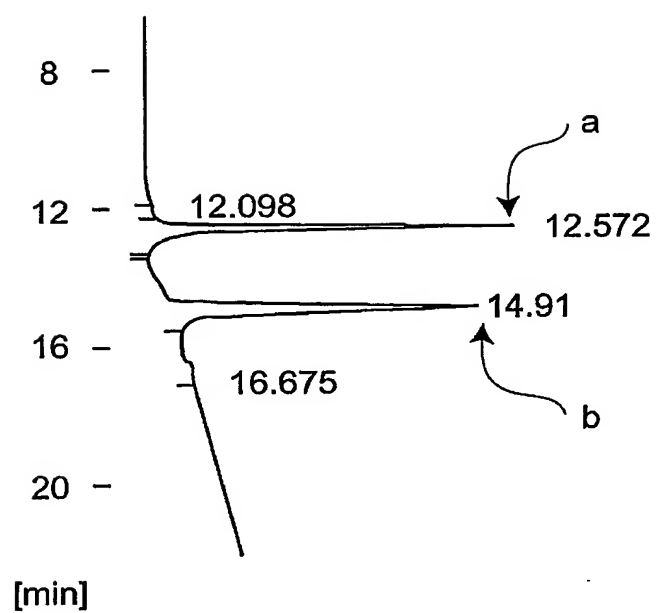


図4

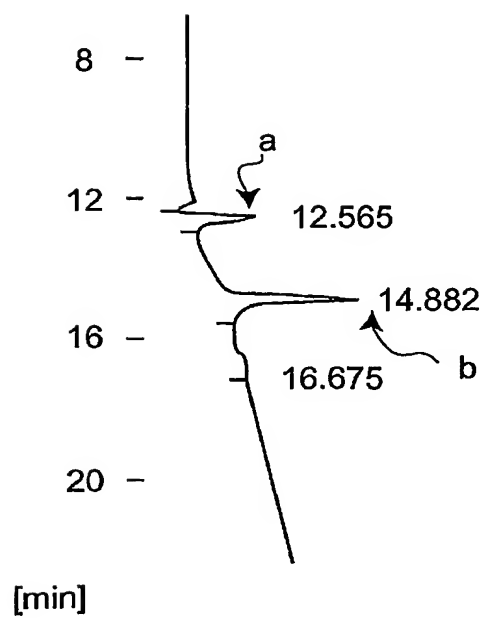


図5

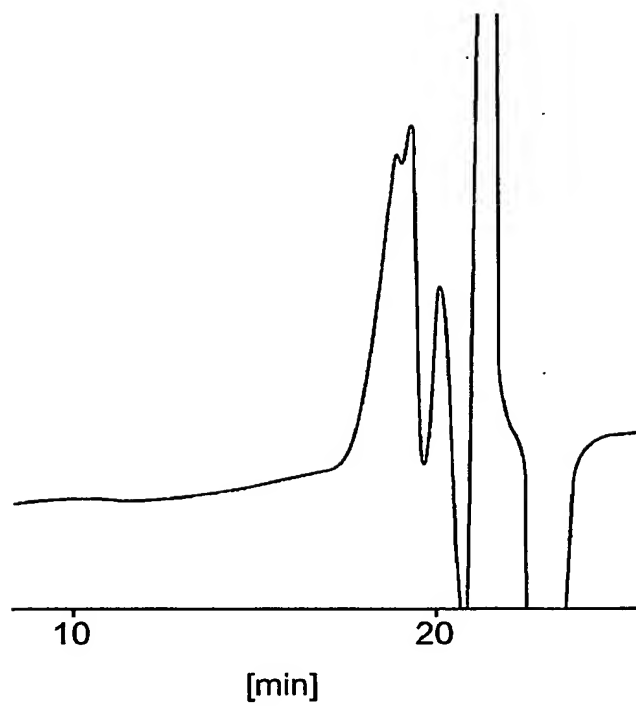


図6

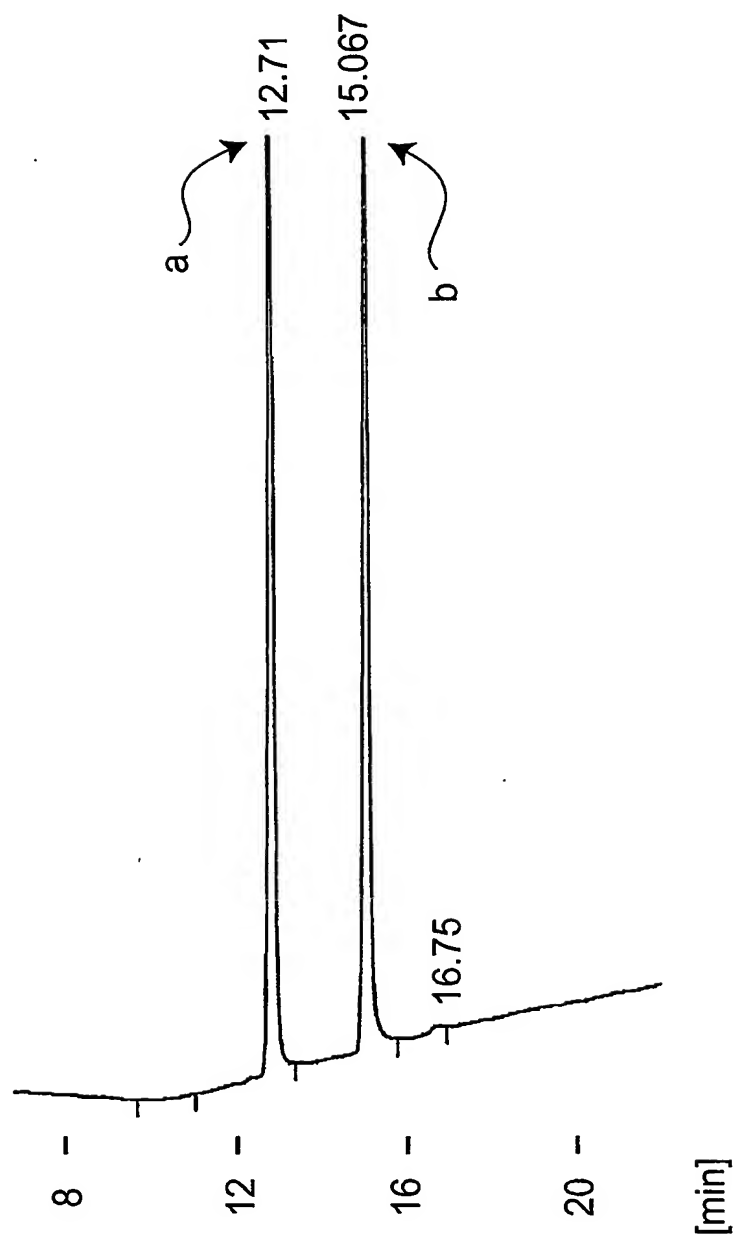


図7

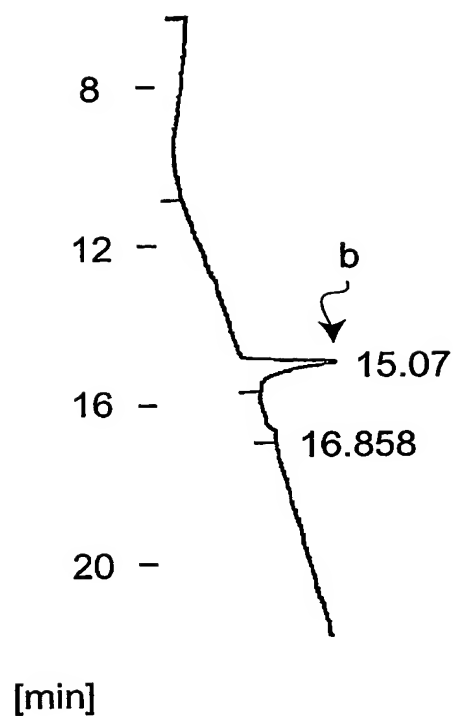


図8

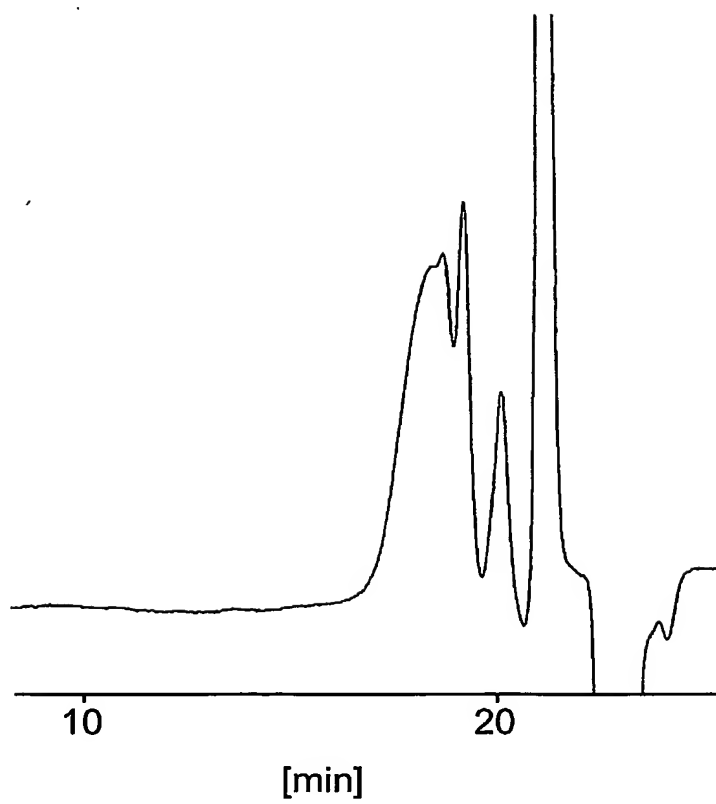
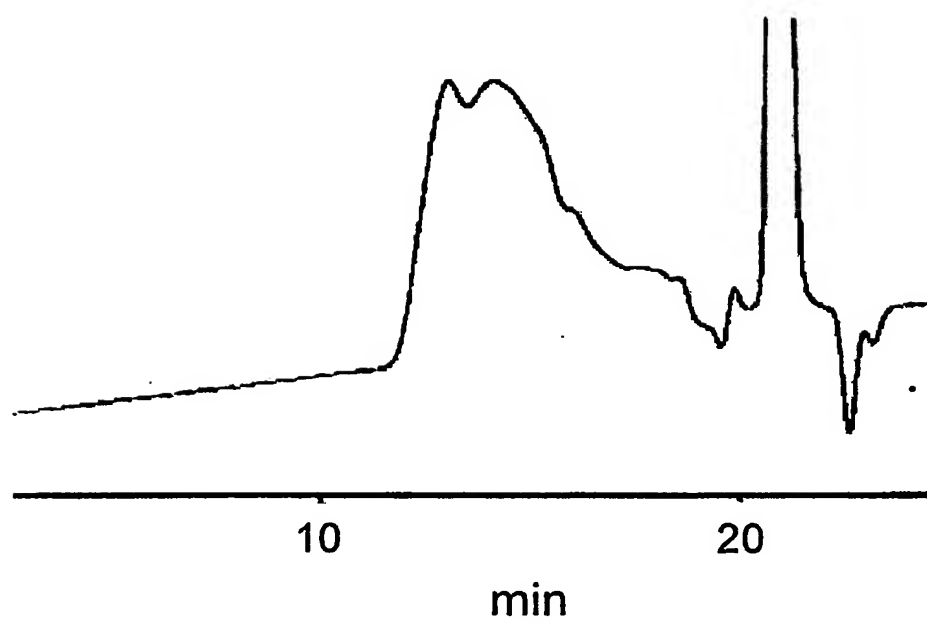


図9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/12357

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/312, C08G79/08, C09D185/04, H01L21/768

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G77/00-77/62, 79/08, C09D183/00-183/16, 185/04,  
H01L21/312, 21/768

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-340689 A (Mitsubishi Electric Corp.), 08 December, 2000 (08.12.00), Par. Nos. [0030] to [0041] (Family: none)	1-3, 13, 16-19
A	JP 2002-201416 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Par. Nos. [0025] to [0026], [0030] to [0036] (Family: none)	1-3
P, X	JP 2002-359240 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 13 December, 2002 (13.12.02), Par. Nos. [0026] to [0027] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 December, 2003 (17.12.03)

Date of mailing of the international search report  
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12357

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 881678 A2 (TEXAS INSTRUMENTS INC.), 02 December, 1998 (02.12.98), Page 4, line 4 to page 5, line 1; Figs. 1d to 1f & JP 11-3888 A Par. Nos. [0020] to [0028]; Figs. 4 to 6 & US 6008540 A	4-7
A	JP 2002-43308 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Par. Nos. [0015] to [0026] (Family: none)	4-7
A	JP 2002-155143 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 May, 2002 (28.05.02), Claims; Par. Nos. [0084] to [0090] (Family: none)	1-20
A	JP 2002-317049 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Par. Nos. [0032] to [0035] (Family: none)	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/12357

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The special technical feature of claims 1 to 3 is that an electrically insulating coating "exhibits a specific dielectric constant of 2.6 or less, a Young' modulus of 5 GPa or more and a leak current of  $1 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> or less".

The special technical feature of claims 4 to 7 is that a second electrically insulating coating comprising a compound having a borazine skeleton in its molecular structure is formed on "a first electrically insulating coating comprising a siloxane resin".

(see extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

The special technical feature of claims 8 to 12 and 20 is to have a step of polymerizing a B, B', B''-trialkynyl borazine and a hydrosilane in the presence of a catalyst and, provided thereafter, a step of removing the catalyst.

The special technical feature of claims 13 to 19 is that a borazine based resin composition has "a content of solids of 0.5 mass % or more and a content of metal impurities of 30 ppm or less".

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01L 21/312, C08G 79/08, C09D 185/04, H01L 21/768

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08G 77/00-77/62, 79/08, C09D 183/00-183/16, 185/04, H01L 21/312, 21/768

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-340689 A (三菱電機株式会社), 2000. 12. 08 【0030】 - 【0041】 (ファミリーなし)	1-3, 13, 16-19
A	JP 2002-201416 A (日立化成工業株式会社), 2002. 07. 19 【0025】 - 【0026】, 【0030】 - 【0036】 (ファミリーなし)	1-3
P, X	JP 2002-359240 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002. 12. 13, 【0026】 - 【0027】 (ファミリーなし)	1, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和瀬田 芳正

4 R

2929

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 881678 A2 (TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED), 1998. 12. 02 4頁4行-5頁1行, 図1d-1f & JP 11-3888 A, 【0020】 - 【0028】 , 図4-6 & US 6008540 A	4-7
A	JP 2002-43308 A (日立化成工業株式会社) , 2002. 02. 08 【0015】 - 【0026】 (ファミリーなし)	4-7
A	JP 2002-155143 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002. 05. 28, 特許請求の範囲, 【0084】 - 【0090】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2002-317049 A (株式会社日本触媒) , 2002. 10. 31 【0032】 - 【0035】 (ファミリーなし)	1-20

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-3の特別な技術的特徴は、絶縁被膜の「比誘電率が2.6以下であり、ヤング率が5 GPa以上であり、且つ、リーク電流が $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下であること」である。

請求の範囲4-7の特別な技術的特徴は、分子構造中にボラジン骨格を有する化合物を含有して成る第2の絶縁被膜が「シロキサン樹脂を含有して成る第1の絶縁被膜」上に形成されていることである。

請求の範囲8-12, 20の特別な技術的特徴は、B, B', B" トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とを触媒の存在下に重合させる工程を実施した後に、前記触媒を除去する工程を備えることである。

請求の範囲13-19の特別な技術的特徴は、ボラジン系樹脂組成物の「固形分濃度が0.5質量%以上であり、且つ、金属不純物含有量が30ppm以下である」ことである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。

☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。